

in which w represents 0 or 1, x and y independently represent 0 and 1, z has value from 0 to 4, R^i , R^{ii} , R^{iii} and R^{iv} , in instances where w is equal to 0, represent hydrogen or alkyl groups at least one of which is a hydrocarbyl group having from 50-200 carbon atoms; in instances where w is equal to 1, at least one of R^i , R^{ii} , R^{iii} , R^{iv} , R^v or R^{vi} represents a hydrocarbyl group of 50-200 carbon atoms and the remaining groups represent hydrogen or lower alkyl groups, R is a divalent group having from 2-10 carbon, or carbon and oxygen atoms, R^{vii} is hydrogen or a hydrocarbon group, and X is an anion selected from the group consisting of halide, sulfate, carbonate, sulfite, borate, carboxylate, and phosphate is provided.

Ref. 1

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—8380

⑬ Int. Cl.³
C 07 D 405/12
// C 10 M 1/26
1/32
1/54
(C 07 D 405/12
309/00
213/00)

識別記号

庁内整理番号
6670—4C
2115—4H
2115—4H
2115—4H

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月28日

発明の数 2
審査請求 有

※

(全 14 頁)

⑮ エステルーラクトンの第4級アンモニウム塩
及びその製造方法

⑯ 特 願 昭55—38314

⑰ 出 願 昭55(1980)3月27日

優先権主張 ⑱ 1979年6月28日 ⑲ 米国(US)
⑳ 53011

㉑ 発 明 者 ケネス・ジョージ・ハモンド
アメリカ合衆国ニューヨーク・
パフキープシー・シーニツク・

ヒルス・ドライヴ105

㉒ 出 願 人 テキサコ・デイベロップメント
・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク10
650 ホワイト・プレーンズ・ウ
エストチエスター・アヴェニュー
—2000

㉓ 代 理 人 弁理士 佐藤正年 外2名
最終頁に続く

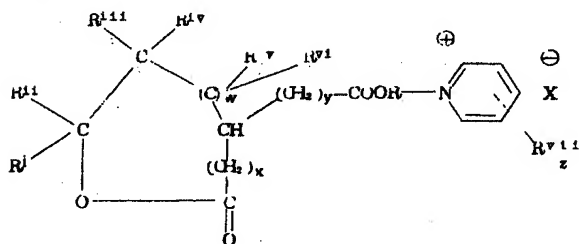
明 細 書

1. 発明の名称

エステルーラクトンの第4級アンモニウム塩及
びその製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 式



で示されるエステルーラクトンの第4級アンモニ
ウム塩。

(式中、w は、0 または 1 を示す。x, y は各々
0 または 1 を示す。z は、0 ~ 4 の値を持つ。Rⁱ
Rⁱⁱ, Rⁱⁱⁱ および R^{iv} は、w が 0 の場合、水素ま
たはそのうちの少なくとも 1 つが 50 ~ 200 の炭

素原子を持つヒドロカルビル基であるアルキル基
であり、w が 1 である場合、Rⁱ, Rⁱⁱ, Rⁱⁱⁱ, R^{iv},
R^v または R^{vi} の少なくとも 1 つが 50 ~ 200 の
炭素原子を持つヒドロカルビル基を示し、残りの
基が水素または低級アルキル基を示す。R は 2 ~
10 の炭素または炭素および酸素原子を持つ 2 価
の基であり、R^{vii} は水素または炭化水素基であ
り、X はハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、亜硫酸
塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩およびリン酸塩から
なる群から選ばれた陰イオンである。)

(2) R が 2 ~ 6 の炭素原子を持つ 2 価の基であり、
R^{vii} が水素または 1 ~ 4 の炭素原子を持つアル
キル基である特許請求の範囲第 1 項記載の第 4 級
アンモニウム塩。

(3) Rⁱ, Rⁱⁱ または R^v で示されるヒドロカル
ビル基が、75 ~ 150 の炭素原子を持つもので
ある特許請求の範囲第 1 項記載の第 4 級アンモニ
ウム塩。

(4) 陰イオンが、塩化物イオンである特許請求の
範囲第 1 項記載の第 4 級アンモニウム塩。

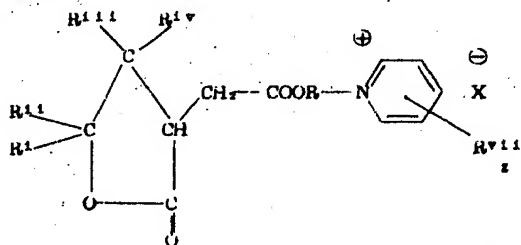
(1)

(2)

(5) 陰イオンが硫酸塩イオンである特許請求の範囲第1項記載の第4級アンモニウム塩。

(6) 陰イオンがホウ酸塩イオンである特許請求の範囲第1項記載の第4級アンモニウム塩。

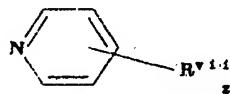
(7) 式



(式中、 R^1 または R^{11} は 50~200 の炭素原子を持つヒドロカルビル基であり他の置換基の R^{11} および R^{1v} は、水素またはメチル基であり、 R は、2~6 の炭素原子を持つ2個の炭化水素基であり、 X は、塩化物、臭化物、硫酸塩、およびホウ酸塩イオンからなる群から選ばれた陰イオンである。 R^{v11} は水素または1~3 の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基であり、そして ε は 0~2

(3)

ーコハク酸無水物と、式 $X-R-OH$ (R は、2~10 の炭素を持つ2個の基または炭素および酸素原子である) で示されるハロアルコールとを、無水物のモル当り、1~1.5 モルのハロアルコールを使用して、酸反応触媒の存在下に反応させ、エステルラクトン中間体生成物を製造し、このエステルラクトン中間体を、式



(但し、 R^{v11} は、水素または1~3 の炭素原子を持つ炭化水素基であり、そして ε は 0~4 の値を持つ)

で示される第3級アミンと反応させることからなるエステルラクトンの第4級アンモニウム塩の製造方法。

09 アルケニル基が約 50~200 の炭素原子を持つアルケニル・コハク酸無水物と、式 $X-R-OH$ (R は、2~4 の炭素原子を持つ2個の基) で示されるハロアルコールとを、無水物のモル当

(5)

の値を持つ) で示される特許請求の範囲第1項記載の第4級アンモニウム塩。

(8) R^1 または R^{11} により示されるヒドロカルビル基が、75~150 の炭素原子を持つものである特許請求の範囲第7項記載の第4級アンモニウム塩。

(9) R^1 または R^{11} で示されるヒドロカルビル基が、ポリイソブチニル基である特許請求の範囲第7項記載の第4級アンモニウム塩。

00 R が 2~6 の炭素原子を持つ2個の炭化水素基であり、 R^{v11} が水素または1~4 の炭素原子を持つアルキル基である特許請求の範囲第7項記載の第4級アンモニウム塩。

01 陰イオンが、塩化物イオンである特許請求の範囲第7項記載の第4級アンモニウム塩。

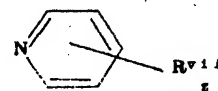
02 陰イオンが、ホウ酸塩イオンである特許請求の範囲第7項記載の第4級アンモニウム塩。

03 陰イオンが硫酸塩イオンである特許請求の範囲第7項記載の第4級アンモニウム塩。

04 約 50~200 の炭素原子を持つアルケニル基からなるアルケニル

(4)

り 1~1.5 モルのハロアルコールを使用し、酸反応触媒の存在下に反応させ、エステルラクトン中間体生成物を製造し、このエステルラクトン中間体を、式



(但し、 R^{v11} は、水素または1~3 の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基であり、 ε は 0~2 の値を持つ)

で示される第3級アミンと反応させることからなる特許請求の範囲第14項記載の製造方法。

06 ハロアルコールが、2-クロロエタノールであり、第3級アミンが4-ピコリンである特許請求の範囲第15項記載の製造方法。

07 ハロアルコールが、4-クロロブタノールであり、第3級アミンが、4-ピコリンである特許請求の範囲第15項記載の製造方法。

08 酸反応触媒が硫酸である特許請求の範囲第15

(6)

項記載の製造方法。

(19)無水物に対するハロアルコールのモル比が1.2～1.5である特許請求の範囲第15項記載の製造方法。

(20)エステルラクトン中間体と第3級アミンとの反応を、少量の炭酸ナトリウムおよび／またはホウ酸の存在下に行う特許請求の範囲第15項記載の製造方法。

(21)エステルラクトンの第4級アンモニウム塩をさらに、硫酸、炭酸、亜硫酸、ホウ酸、カルボン酸およびリン酸からなる群から選ばれた酸と反応させる特許請求の範囲第15項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

内部燃焼エンジンは、連続的な高速度運転により生ずる高温状態と低温下の停止—進行操作を含む広い温度範囲の下で作動する。特に寒く湿つた気候条件下における停止—進行操作の場合は、ガソリンエンジンのクランクケースおよびオイル通路にスラッジが生じる。このスラッジがガソリンエ

(17)

ンジンを持つ分散剤を製造するためのものである。主な公知の製法は、代表的には約0.5～5%の燐素を含有する反応生成物である分散剤の製造法に関するものである。これらの分散剤が添加されたものは、油への溶解性が極めてすぐれており、極度の低温下で停止—進行するエンジン操作条件下において形成されるスラッジの分散に効果的であることが判明している。しかしながら、ワニスの生成を防止または閉止することに関しては、現在の要求に見合う潤滑剤をこれらの添加剤を用いて製造することは、増々困難になつてきている。

米国特許第3,155,685号には、エステルラクトンの製造のための二段階法が示されており、アルケニル基として32以下の炭素原子を持つ2-アルケニルコハク酸無水物を、一価アルコールと反応させ、モノエステル—酸中間体生成物を製造し、さらにこの中間体生成物を、可塑剤として有効なエステルラクトンを製造するため、酸触媒の存在下に反応させている。

米国特許第3,522,179号には、塩素化ポリ

ンジンを潤滑するためのクランクケースオイルの能力を著しくそこなり。さらに、このスラッジはエンジン中にさびを生じやすくする傾向がある。従つて潤滑効果を維持してオイル交換の期間を長期化しても、これらの問題点が解決されない限り、潤滑効果の維持要求も無意味なものになる。

クランクケース用潤滑油組成物の成分中に燐素含有分散剤および／または清浄剤を配合して使用することは公知である。公知の分散剤および／または清浄剤の多くは、アルケニルコハク酸またはこの無水物とアミンまたはポリアミンとの反応により製造されるものであり、反応条件を選択することにより、アルケニルスクシニミドまたはスクシニアミド酸を製造する。

アミンまたはポリアミンの一部が、アルケニルコハク酸またはその無水物のアルケニル基を直接攻撃させるような反応生成物を製造するために、アミンまたはポリアミンと反応させる前に、アルケニルコハク酸またはその無水物を塩素化することも公知である。これらの製法の多くは、比較的高

(18)

オレフィンとマレイン酸無水物を反応させ、中間体の炭化水素置換コハク酸無水物を製造し、この中間体を、ネオペンチルグリコールまたはポリエチレングリコールのようなグリコールと反応させ酸エステルを生成させることにより製造された炭化水素置換コハク酸のエステルが記載されている。

米国特許第3,778,371号には、高分子量のハロゲン化脂肪族炭化水素と第3級アミンとを反応させることにより製造されたN-ヒドロカルビル置換第4級アンモニウム塩を含有する潤滑剤および燃料組成物が記載されている。

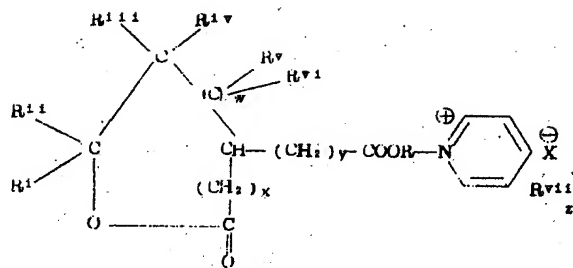
米国特許第3,936,472号にはアルケニルコハク酸無水物を、アルコールまたはチオールと、酸性触媒の存在下に反応させるアルキルラクトンエステルの製造法さらに、このアルキルラクトンエステルをアミンと反応させることが記載されている。

本発明の新規なエステル・ラクトンの第4級アンモニウム塩は式

(19)

20

本発明の新規なエステルラクトンの第4級アンモニウム塩は先に示したように式



で示され、潤滑油組成物中に添加して分散剤、静浄剤として優れた効果を発揮する。

この新規第4級塩は、アルケニルコハク酸無水物をハロゲン化アルコールとアルケニルコハク酸無水物の1モルに対し、ハロゲン化一価アルコールを1～1.5モルの割合で、酸反応触媒の存在下に反応させ、次いで上記の第4級アンモニウム塩を製造するために異第環第3級アミンと反応させることにより製造する。

本発明の分散剤、静浄剤を含んだ潤滑油組成物は、潤滑油基剤と有効量の上記式で示される第4級アンモニウム塩からなるものである。

01

または炭素および酸素原子を持つ2個の基であり、 R^{VII} は水素または炭化水素基であり、 X は、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、亜硫酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩およびリン酸塩からなる群から選ばれた陰イオンである。）

上記の式中、 R で示された二個の基は脂肪族炭化水素基または式、 $-R_a-O-R_b-$ および $-R_a-O-R_b-O-R_c-$ で示されるエーテルまたはポリエーテルでよい。

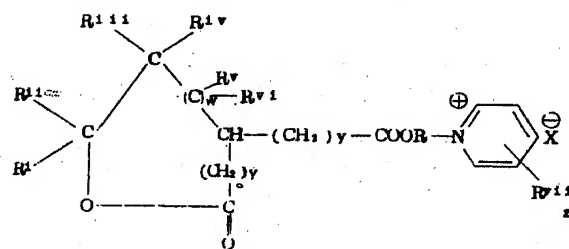
ここで R_a 、 R_b 、および R_c は、各々2～4の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基である。

上記の式中、 R^{VII} で示される炭化水素基は、脂肪族基または芳香族基でよく、 R^{VII} の一對または二対は内部結合により、各々主体となる異第環状芳香族環に結合された芳香族環の一つまたは二つを形成していてもよい。

X がハロゲン原子である場合は、好ましくは塩化物または臭化物イオンであるのが好ましい。

好ましいエステルラクトンの第4級アンモニウム塩は、式

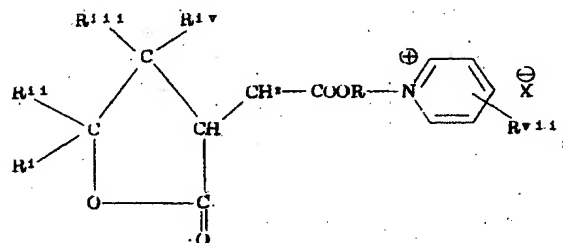
02



で示される。

〔式中 w は0または1を示し、 x および y は各々0および1を示す。 z は0～4の値を持つ。 R^I 、 R^{II} および R^{IV} は、 w が0の場合は、水素またはそのうちの一つが50～200の炭素原子を持つヒドロカルビル基であるアルキル基であり、 w が1の場合は、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V または R^{VI} の少くとも1つが50～200の炭素原子のヒドロカルビル基を示し、残りの基は、水素または低級アルキル基である。 R は2～10の炭素、

02

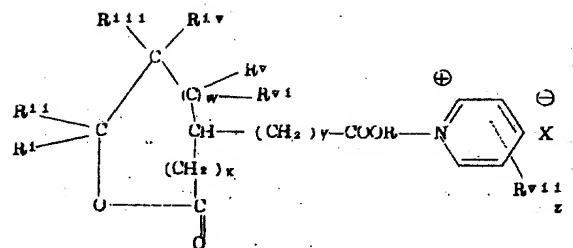


で示されるエステルガンマラクトンの塩である。

〔式中 R^I または R^{III} は、50～200の炭素原子を持つヒドロカルビル基を示し、他の置換基である R^{II} および R^{IV} は、水素またはメチル基である。 R は2～6の炭素原子を持つ二個の炭化水素基であり、 X は、塩化物、臭化物、硫酸塩およびホウ酸塩イオンであり、 R^{VII} は水素または1～3の炭化原子を持つ脂肪族炭化水素基であり、 z は0～2の値を持つ。〕

本発明の他の好ましいエステルラクトンの第4級アンモニウム塩は、式

03



で示されるエステル-デルターラクトンである。
(式中 w , x および y は各々 0, 1, 0 または 1, 0, 1 を示し, R^1, R^{11}, R^{111} および R^{1v} は, w が 0 の場合は、水素、少くともそのうちの 1 つが 50 ~ 200 の炭素原子を持つアルキル基であり, $R^1, R^{11}, R^{111}, R^{1v}, R^v$ または R^{v1} は, w が 1 の場合は、1 つが 50 ~ 200 の炭素原子のヒドロカルビル基であり、残りが水素または低級アルキル基を示す。X および \oplus は、好ましいエステル-ガンマラクトン第 4 級アンモニウム塩の記載のところで述べた値を持つ。)

本発明の他の好ましいエステルラクトンの第

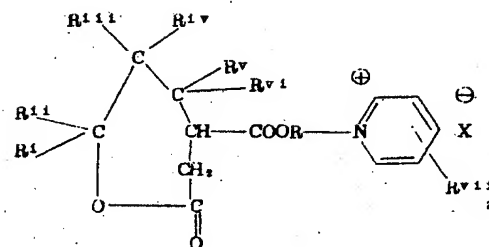
09

触媒の存在下に反応させ、中間体エステルラクトンを製造する。次いでこれを、異節環状第 3 級アミンと反応させ、エステルラクトンの第 4 級アンモニウム塩を製造する。

アルケニルコハク酸無水物の製造は、この技術分野の当業者には、周知である。アルケニルコハク酸無水物は、適当な分子量のポリオレフィンと、マレイン酸無水物とをアルケニルコハク酸無水物を製造するために加熱することにより製造することができる。使用されるポリオレフィンは、 $C_2 \sim C_8$ のモノオレフィンまたはモノオレフィン混合物を適当な重合条件下に重合することによって得られるものである。本発明の目的のために、製造されたポリマーは、上記の第 4 級アンモニウム塩中のアルケニル基の好ましい分子量、即ち蒸気圧をしん透計によつて測つて決定された約 700 ~ 2800 の分子量に相当する分子量を持つ不飽和ポリマーである。この反応は、米国特許第 3,024,195 号、第 3,288,714 号および第 3,476,774 号中に記載されており、これらの記載をここで参考と

07

4 級アンモニウム塩は、式



で示されるエステル-エプシロンラクトンである。

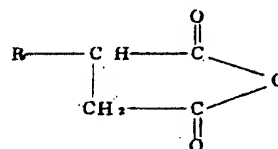
(式中 $R^1, R^{11}, R^{111}, R^{1v}, R^v$ および R^{v1} は、水素および少くともその 1 つが 50 ~ 200 の炭素原子を持つアルキル基であり, R^{v11}, X および \oplus は、好ましいエステル-ガンマラクトン第 4 級アンモニウム塩の記載において上記に示した値を持つ。)

本発明の上記第 4 級アンモニウム塩は、二段階反応により製造される。一般に、アルケニルコハク酸無水物を、ハロゲン化アルコールと、酸反応

08

して挙げておく。

アルケニルコハク酸無水物の反応物は、式



で示される。

ここで R は、約 50 ~ 200 の炭素原子を持つ不飽和炭化水素基またはアルケニル基である。

本発明の上記第 4 級アンモニウム塩の製造のために使用することのできる特定のアルケニル-環状コハク酸無水物の例は、次のものが含まれる。即ちポリブテニル、ポリプロペニルおよびポリペンテニルコハク酸無水物である。

上記の第 4 級アンモニウム塩を製造するために使用されるハロアルカノールは、式 $X-R-OH$ で示され、ここで X はハロゲン原子であり R は 2 ~ 10 の炭素、または炭素および酸素原子を持つ 2 価の基であり、ハロゲン原子は、塩素、臭素、

08

または炭素原子であり、塩素原子が好ましい。好ましいハロアルカノールの代表的な例には、2-クロロエタノール、2-ブロモエタノール、3-クロロプロパノール、3-ブロモプロパノール、4-クロロブタノール、4-ブロモブタノール、4-アイオドブタノール、5-クロロペンタノール、5-ブロモペンタノール、6-クロロヘキサノール、6-ブロモヘキサノールおよび2-(2-クロロエトキシ)エタノールである。

上記のエステルラクトンの第4級アンモニウム塩への反応において必要を中間体生成物を製造するのに要するハロアルカノールのアルケニルコハク酸無水物に対するモル比は、アルケニルコハク酸無水物の1モルに対してハロアルカノールが、1~1.5モルでありアルケニルコハク酸無水物の1モルに対して、ハロアルカノールが1.2~1.5モルの場合がより好ましい。アルカノールをさらに高いモル比で使用しても、生成する中間体生成物の量に注目すべき効果がないか、またはその理由はよく理解できないが、生成される実質的なエ

ステルラクトン中間体の量が実質上減少してしま

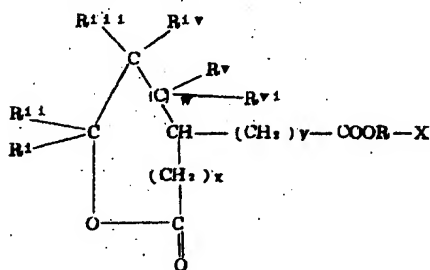
う。
上記の第4級アンモニウム塩のエステルラクトン前駆体を製造するため、アルケニルコハク酸無水物のハロアルカノールとの反応は、同時にまたは順次に酸-反応触媒の存在下に行わなければならない。この触媒は、ラクトン環の形成のために必須でありそしてまたエステル化反応を促進するのに役立つ。好ましい酸-反応触媒には硫酸、リン酸、ポリリン酸、スルホン酸、P-トルエンスルホン酸、ホスホン酸、塩化水素、臭化水素、硫酸カチオン交換樹脂、および酸型の結晶性アルミノシリケートが含まれる。

使用すべき酸-反応触媒の量は、臨界的ではない。一般にアルケニルコハク酸無水物の重量当り、酸触媒を約0.2~5.0重量%で、エステルラクトン反応を促進することができる。

この反応は、広い温度範囲で行うことができる。有効な温度は約20~150℃の範囲にある。さらに好ましい温度は約80~120℃である。

(19)

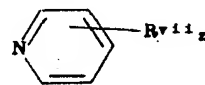
上記の第4級アンモニウム塩への本発明の工程の第一段階において製造された中間体エステルラクトン生成物は以下の式で示される。



(式中wは0または1を示し、xおよびyは各々0および1を示す。zは0~4の値を持つ。Rⁱ, R¹¹, R¹¹¹ および R^{1v} は、wが0の場合は、水素またはそのうちの一つが50~200の炭素原子を持つヒドロカルビル基であるアルキル基であり、wが1の場合は、Rⁱ, R¹¹, R¹¹¹, R^{1v}, R^v または R¹¹ の少なくとも1つが50~200の炭素原子のヒドロカルビル基を示し、残りの基は、水素また

は低級アルキル基である。Rは2~10の炭素、または炭素および炭素原子を持つ2個の基であり、R¹¹¹ は水素または炭化水素基であり、Xはハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、重硫酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩およびリン酸塩からなる群から選ばれた陰イオンである。)

この中間体エステルラクトン生成物は、上記の第4級アンモニウム塩を製造するために、第3級異第環状アミンと反応させる。有用な第3級異第環状アミンは、式



で示される。

式中zは0~4の数、そしてR¹¹¹ は、水素または1~8の炭素原子を持つ炭化水素基であるか、"R"の一对または二対が内部重合され、各々一つまたは二つの重合芳香族環をつくっている。

好ましい異第環状アミンは、R¹¹¹ が水素または、1~4の炭素原子を持つ低級脂肪族炭化水素

(21)

(22)

基であるものである。

好ましい第3級異節環状アミンには、ピリジン、2-メチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、4-メチルピリジン、キノリン、イソキノリンおよびフェナジンが含まれる。以下実施例をあげて説明する。

実施例1~1.5

下記の工程、即ち工程Aから工程Cは、本発明の上記の第4級アンモニウム塩化合物を製造するのに使用されるエステル-ラクトン中間体の製造のために行われる方法についての記載である。

工程A

ポリイソブチル(分子量約1300または炭素原子約93のもの)コハク酸無水物、ハコアルコールおよび炭酸炭を、適当な大きさの還流冷却器、攪拌器、温度計を備えたフラスコの中に入れた。混合物を、一定時間の間、特定温度で加熱した。還流冷却器を取りはずし、蒸留ヘッドを取り付けてから混合物を、少量の揮発性物質(主に未反応のアルコール)を除去し、生成物の生成を完

(23)

コールを、上記のようにして反応槽に入れた。混合物を、中間体モノ酢酸塩(赤外分析;カルボキシレートエステル 1745 cm^{-1} 、カルボン酸 1710 cm^{-1})を製造するために1.5時間、 $80\sim 85^\circ\text{C}$ で加熱した。鉍酸炭を添加し、次いでこの混合物をさらに30分間加熱した。次いで少量の揮発性物質(主に未反応のアルコール)を除去するためおよび生成物の生成を完結するために 120°C まで加熱した。

下記の表は、製造についての詳細およびエステル-ラクトン中間生成物についての実施例1~15において得られた結果を示すものである。

(25)

結するため減圧下で $120\sim 130^\circ\text{C}$ でさらに加熱した。生成物は、次いで赤外分析にかけた。その結晶ガンマ-ラクトンの生成が、 1770 cm^{-1} の波長における吸収によつて認められ、そして、カルボキシレートエステルおよびデラ-およびイブシオン-ラクトンの生成は 1745 cm^{-1} で認められた。

工程C

ポリイソブチレン(分子量約1300または炭素原子約93のもの)コハク酸無水物、ハコアルコールおよび炭酸炭を、適当な反応槽に入れた。混合物を、一定時間の間、特定温度で加熱し、次いで軽炭化水素溶媒、ヘプタンまたはイソオクタンで希釈した。得られた溶液は炭酸ナトリウム(炭の当量当り約3.5当量)でスラリーにし、ろ過し、そして、揮発性物質を除去した。生成物は上記の工程Aにおける赤外分析にかけた。

工程B

ポリブチレン(分子量約1300または炭素原子約93のもの)コハク酸無水物およびハコアル

(24)

中間体エステルラクトン

実施例	反 応 物			工 程	無水物／アルコール／酸 のモル比	生成物の分析				使用された無 水物のモル当 りのアルコー ルのモル
	ポリイソブ チレン(分子 重1300) コハク酸無 水物(1)のモル	ハロアルカ ノール(2)の モル	硫酸(3)のモ ル			反応条件			塩 素 (%)	
						温 度 ℃	時 間 (時間)			
1	0.10	0.50	0.01	A	1.0-5.0-0.1	80	5.0	2.4	1.5	
2	0.20	0.43	0.02	A	1.0-2.1-0.1	80	6.0	2.2	1.4	
3	1.00	1.5	0.10	A	1.0-1.5-0.1	80	1.0	2.0	1.3	
4	0.20	0.30	0.02	A	1.0-1.5-0.1	80	1.0	1.9	1.2	
5	1.00	1.43	0.10	A	1.0-1.4-0.1	80	0.5	2.0	1.3	
6	23.4	32.8	2.30	A	1.0-1.4-0.1	80	0.5	2.3	1.3	
7	1.0	1.41	0.10	A	1.0-1.4-0.1	80	0.5	2.0	1.3	
8	0.80	1.07	0.08	A	1.0-1.3-0.1	80	0.5	2.1	1.2	
9	0.82	1.09	0.08	B	1.0-1.3-0.1	80	0.5	2.1	1.2	
10	0.69	4.40	0.034	C	1.0-6.4-0.05	82	7.0	2.4	1.5	
11	0.20	0.40	0.02	A	1.0-2.0-0.1	80	2.0	1.7	1.0	
12	0.50	0.75	0.05	A	1.0-1.5-0.1	80	1.0	1.6	1.0	
13	0.21	2.1	0.038	C	1.0-10.0-0.2	115	6.0	2.5	1.3	
14	0.38	1.5	0.036	C	1.0-3.8-0.1	115	18.0	2.5	1.4	
15	0.17	1.0	0.008	C	1.0-5.1-0.05	80	6.0	1.9	1.2	

(1) 実施例 1～5, 9, 11, 12 および 15 は、ケン化価 5.3 であり、実施例 6～8 および 10 は、5.8 であり、実施例 13 は、6.4 であり、実施例 14 は、6.1 であつた。これらの反応物のすべては、未反応ポリイソブチンから得られた。

(2) 実施例 1～10 においては、4-クロロブタノールを使用し、実施例 11～14 においては、2-クロロエタノールを使用し、さらに実施例 15 においては、2-(2-クロロエトキシ)-エタノールを使用した。

(3) 実施例 4 では、メチルスルホン酸を使用した。

(26)

実施例 16～26

本発明の第 4 級アンモニウム塩は、下記の工程のいずれかにより製造された。

工程 D

エステルラクトンおよび第 3 級アミンを、還流冷却器、攪拌器、窒素導入チューブおよび温度計を備えた適当な大きさのフラスコに入れた。混合物を攪拌し、窒素雰囲気下に特定温度で一定時間加熱した。この混合物を、軽炭化水素（ヘプタンまたはイソオクタン）および適当な鉱油で希釈し、次いで軽炭化水素および未反応のアミンを除去するために、1～25 mmHg の真空下に、90～110℃でストリッピングした。そして、生成物の潤滑油濃縮物を回収した。

工程 E

工程 D (100 部) により得られた反応生成物を軽炭化水素（ヘプタンまたはイソオクタン、200 部）で希釈し、得られた溶液を、メタノール（100 部）で抽出した。メタノール層を分離せしめ、次いで層から除去し、捨てた。残留軽炭化水素溶液

を、生成物の潤滑油濃縮物を回収するために、1～25 mmHg の真空下に 90～100℃でストリッピングした。

最終的に得られる添加剤の外観は多くの場合、塩素アミンおよび/またはホウ酸を中和し、色素体の生成を最少限にとどめるため、例えば炭酸ナトリウムのような塩基の存在下にエステルラクトン/アミン反応を行うことにより有利に改良することができる。

工程 F

エステルラクトン、第 3 級アミンおよびその他の反応物（使用する場合）を、反応槽に入れ、窒素の存在下に特定の温度で一定時間攪拌した。この混合物を、オイルで希釈し、得られた溶液を未反応のアミンを除去するため、0.1～25 mmHg の真空下に 90～150℃でストリッピングした。攪拌の後、混合物を、ケイソウ土を通して、生成物の潤滑油濃縮物を得た。

工程 G

工程 F により得られた反応生成物（100 部）

を、ヘプタンまたはイソオクタン(200部)で希釈し、メタノール(100部)で抽出した。メタノール層を分離し、反応槽から除去し捨てた。残りの軽炭化水素溶液を、1~25 mmHg の真空下に90~100℃でストリッピングし、生成物の潤滑油濃縮物を得た。

実施例16~26についての反応物、反応条件および生成物の分析結果は下記の表Ⅰにまとめた。

(29)

表 Ⅰ

エステル-ラクトン			第3級アミン		エステル-ラクトン中のアミン/塩化物のモル比	反応条件			生成物分析		
実施例 NO	表1中の実施例 NO	グラム	本 体	グラム		製造工程 (I)	温 度 (°C)	時 間 (時間)	生成物中の希釈オイル %	C 数 (例)	N (例)
16	2	200	4-ピコリン	114	10.1	D	130	8.0	50	1.15	0.60
17	2	200	4-ピコリン	114	10.1	E	130	8.0	56	0.69	0.19
18	3	800	4-ピコリン	200	4.7	D	130	8.0	50	0.95	0.37
19	6	42,900	4-ピコリン	13,000	5.0	F	130	6.0	50	1.04	0.45
20	6	42,900	4-ピコリン	13,000	5.0	G	130	6.0	53	0.75	0.27
21	6	500	4-ピコリン	239	7.9	F	130	7.0	50	0.69	0.30
22	6	500	4-ピコリン	239	7.9	F	130	7.0	50	0.87	0.29
23	6	210	1-ソキノリン	84	4.7	F	130	8.0	50	1.01	0.72
24	8	1000	4-ピコリン	870	13.8	E	135	8.0	57	1.03	0.39
25	14	125	4-ピコリン	120	14.5	D	135	8.0	0	2.20	0.99
26	15	156	4-ピコリン	69	8.9	D	125	8.0	0	1.77	1.18

(I) 実施例21においては、ホウ酸(40g)が使用され、実施例22においては炭酸ナトリウム(40g)が使用された。

(30)

上記したように化合物中のハロゲン化物陰イオンを、例えばホウ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、亜硫酸塩またはスルホン酸塩のような他の陰イオンと交換することにより、添加剤の性能および／または外観を有利に改良することも多くの場合、可能である。一般には、最初の第4級アンモニウム塩を、上記したような好ましい陰イオンを持つ酸性化合物と混合し、これと、約80～120℃の範囲の適度な昇温下で、減圧下に置換された塩化水素を除去しながら反応させる。得られた改良型塩は、潤滑剤添加物として非常にすぐれている。

実施例 27

実施例 19 の生成物の一部 (1120 g) と、ホウ酸 (112 g) とを混合し、連続でパージしながら、100℃で4時間攪拌させた。この混合物が熱いうちにケイソウ土で濾過させ、生成物を得た。生成物は Cl を 0.92 重、N を 0.34 重、そして B を 0.25 重含有していた。

実施例 28

実施例 19 の生成物の一部 (2009 g) とホ

(31)

た。Cl を 0.4 重、N を 0.42 重、そして B を 0.78 重含有するものであつた。

本発明の潤滑剤組成物は、主要部の潤滑粘度の鉱油、炭化水素油または合成油と、上記のエステラクトンの第4級アンモニウム塩の有効量の清浄分散剤量からなるものである。最終潤滑剤組成物中に、上記の第4級アンモニウム塩が、約0.1～10重量重、好ましくは約0.5～5重量重の範囲で含まれているのがよい。最終潤滑剤組成物が追加の潤滑油濃縮物を添加することにより製造される場合、潤滑油濃縮物中には約10～50重量重の第4級アンモニウム塩が含まれている。

最終潤滑剤組成物中の炭化水素油は、組成物中の少くとも85重量重、好ましくは約90～98重量重を構成し、そして、潤滑油濃縮物中においては、その組成物の約50～90重量重を構成する。潤滑油濃縮物中でさえ、上記第4級アンモニウム塩は、ワニス防止性と同様に清浄分散性を示す。

本発明において使用しようとしている炭化水素

(33)

特開昭56-8380(10)

ウ酸 (200 g) を混合し、塩化水素を除去するために減圧下 (約 1 mmHg) 、100℃で4時間攪拌させた。混合物が熱いうちに濾過し、生成物を得た。

生成物は、Cl を 0.44 重、N を 0.35 重として B を 0.63 重含有していた。

実施例 29

実施例 19 の生成物の一部 (250 g) を、7.1 g の濃硫酸、250 ml のイソオクタンおよび 125 ml のメタノールと混合し、均一になるまで振った。混合物から分離されたメタノール溶液を槽から取り出し、捨てた。残留イソオクタン溶液を、95℃ (18 mmHg) でストリッピングし、油状濃縮物を得た。Cl を 0.33 重、N を 0.24 重、B を 0.42 重含有するものであつた。

実施例 30

実施例 19 の生成物の一部 (300 g) と、8.3 g の濃硫酸とを混合し、塩化水素を除去するために減圧下 (約 1 mmHg) 、100℃で攪拌した。混合物が熱いうちにケイソウ土で濾過し、生成物を得

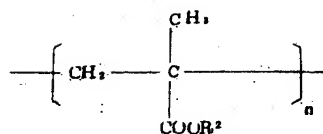
(32)

基油としては、ナフテン基油、パラフィン基油、および混合基鉱油、石炭製品からつくられた潤滑剤および合成オイル、例えば分子量が約250～2500のポリプロピレンおよびポリイソブチレンのようなアルキレンポリマーがある。好ましくは、100下における潤滑油粘度が約50～1000好ましくは約100～600の潤滑基油が潤滑剤組成物およびその濃縮物用として使用される。添加剤としては、流動点降下剤、粘度改良剤、酸化・腐食防止剤、発泡防止剤、追加の清浄分散剤等の適当な標準品のいずれをも使用することができる。最終潤滑剤組成物に含まれるべき特定の追加の添加剤およびその特定量は、最終潤滑剤組成物に要求される用途および使用条件によるものである。

追加の添加剤の特定の事例としては、次のようなものがある。

広範囲に利用され、好ましい VI 改良剤は、一般式

(34)



を持つポリメタクリレートである。

ここで R^2 は 1 ~ 20 の炭素の脂肪族基であり、 n は約 600 ~ 35000 の整数である。最も好ましい VI 改良剤は、ポリマ中の各々の成分の重量比が約 4 : 10 : 5 : 1 の、ブチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、およびジメチルアミノエチルメタクリレートの四元ポリマである。他の VI 改良剤は、ポリマ中に 30 ~ 40 重量部のプロピレンを含有する分子量 20000 ~ 50000 を持つエチレン-プロピレンコポリマを溶媒中性オイル (100 E Pale Oil) 中に混合したものであり、13 重量部のコポリマと 87 重量部のオイルからなるものである。この VI 改良剤は、通常最終潤滑剤組成物中に約 0.1 ~ 10 重量部の範囲の量で使用される。

(35)

ムと例えば分子量約 900 のカルシウムアルキルベンゼンスルホネートのようなカルシウムアルカリールスルホネートとの混合物を、二酸化炭素でブローイングして、総アルカリ価 50 またはそれ以上例えば 300 ~ 400 を持つ生成物を製造するというようにして得られたカルシウムカーボネート過アルカリ化カルシウムアルカリールスルホネートがある。

最終組成物中に発泡防止剤を使用する場合、広範囲に使用されているもので好ましいものとしては、約 10 ~ 1000 ppm の範囲の量のジメチルシリコンポリマがある。

下記のテストは、本発明の潤滑剤組成物の分散性およびワニス防止性を決定するのに採用される。

ベンチビーシーテスト

ベンチビーシーテストにおいては、テストオイルと希釈剤を含む混合物を昇温下に加熱する。加熱後、得られた混合物の濁り度を測定する。濁り度 (0 ~ 10) の低いパーセントのものは、分散性がすぐれていることを示し、高いパーセントの

(37)

一般に使用されている潤滑油用の腐食防止剤および酸化防止剤として使用されているものの一つは、 P_2S_5 - アルコール反応物と、二価の金属、または金属酸化物との中和によつて得られる二価ジアルキルジチオフオスファイトである。バリウムまたは亜鉛のジアルキルジチオフオスファイトが、具体例である。酸化防止剤の他の種類としては 2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジオクチルフェニルアミンおよび 2, 2'-ジエチル-4-P-オクチルジフェニルアミンの混合物のようなポリアルキル化ジフェニルアミンがある。腐食および酸化防止剤は、一般に、最終潤滑剤組成物中に、約 0.1 ~ 3 重量部の間の濃度で存在する。

使用できる追加の清浄-分散剤の例としては、モノエトキシレート化無機リン酸を含まない水蒸気加水分解ポリアルキレン (分子量 500 ~ 50000) - P_2S_5 反応生成物、バリウムノニルフェノラート、バリウムドデシルクレゾラート、カルシウムドデシルフェノラートのようなアルカリ土類金属アルキルフェノラート、水酸化カルシウ

(36)

もの (20 ~ 100) は、数値の増大に比例して高い分散性のオイルであることを示すものである。フオードシーキュエンスビーシーテスト

このテストは、フオードシーキュエンスビーシーテストであり、ASTM スペシャルテクニカルパブリケーション 315 B の「マルチシリンダーテストシーキュエンスフォーエバリュエーティングオートモーティブエンジンオイルズ」中に述べられている。この工程では、クランクケースモーターオイルのポジティブクランクケースの換気バルブを清潔に、適度に機能するように保つと同様にスラッジおよびワニスの堆積について評価するのが通例である。0 ~ 10 までの段階があり、10 は、完全にきれいであり、そして 0 は、スラッジおよびワニスの堆積がひどく、PCV バルブがふさがった状態である。このテストについての S E 実施標準は、平均スラッジを 8.5 以上、平均ワニスを 8.0 以上、ピストン縁ワニスを 7.9 以上と指定する。

実施例 31

(38)

本発明のエステルラクトンの第4級アンモニウム塩を含有する完全に調製されたS A Eグレード1 0. W- 4 0潤滑剤組成物についての、アミン塩分散体を含まない完全に調製された基油および市販のスクシンイミド分散剤または中間体エステルラクトンのどちらかを含有する完全に調製された潤滑剤組成物との比較を、ベンチピーシーテストによりおこないその分散効果を調べた。使用した基油混合物は、下記の公知の添加剤を含むものである。

- 0.15 重量%の亜鉛（但しジアルキルジチオリン酸亜鉛として）
 0.23 重量%のカルシウム（但し、過塩基性脂肪酸カルシウムとして）
 0.25 重量%のアルキル化ジフェニルアミン酸化防止剤
 11.5 重量%のエチレン-プロピレン共重合体 VI 改良体
 0.15 重量%のエトキシ化アルキルフェノール
 0.10 重量%のメタクリレート流動点降下剤

(39)

テストNO	基油混合物中の添加剤の重量%	濁り度
9	実施例19-3.0	5.5
10	実施例20-4.0	3.0
11	実施例20-3.0	4.0
12	実施例21-4.0	4.0
13	実施例21-3.0	6.0
14	実施例22-4.0	2.0
15	実施例22-3.0	3.5
16	実施例23-4.0	1.0
17	実施例23-3.0	13.0
18	実施例24-4.0	4.0
19	実施例24-3.0	4.5
20	実施例25-4.0	6.5
21	実施例26-4.0	3.0
22	実施例26-3.0	12.0
23	実施例27-4.0	3.0
24	実施例27-3.0	7.0
25	実施例28-4.0	4.0
26	実施例28-3.0	8.5

(41)

150 ppmのシリコン発泡防止剤

鉱油-残り

本発明の第4級アンモニウム塩分散剤を、基油混合物に最終潤滑剤組成物をつくるために添加し、次いでベンチピーシーテストより調べた。

結果は下記の表に示す。

表 3

ベンチ・ピーシー・テスト

テストNO	基油混合物中の添加剤の重量%	濁り度
1	ベース ブレンド(分散剤なし)	97.5
2	実施例15-4.0	3.0
3	実施例16-3.0	3.0
4	実施例17-4.0	1.5
5	実施例17-3.0	4.0
6	実施例18-4.0	2.0
7	実施例18-3.0	4.0
8	実施例19-4.0	3.0

(40)

テストNO	基油混合物中の添加剤の重量%	濁り度
27	実施例29-4.0	1.5
28	実施例29-3.0	6.5
29	実施例30-4.0	5.0
30	スクシンイミド分散剤 -4.0	4.0
31	スクシンイミド分散剤 -3.0	9.5
32	エステルラクトン実施例6-4.0	97.5
33	エステルラクトン実施例6-3.0	96.5

上記のテストは、上記のエステルラクトンの第4級アンモニウム塩が、潤滑剤組成物にとつてすぐれた分散剤であること、そして、市販のスクシンイミド分散剤と比較してずつとすぐれた効果があることを示している。

実施例32

本実施例では、本発明の潤滑剤組成物の上記のフォードシーキュエンスピーシーテストによる分散特性について説明する。このテストに使用された基油混合物は、完全に調製されたS A Eグレー

(42)

ド30の鉱油潤滑剤組成物である。この組成物の組成およびテスト結果を下記の表に示す。

組 成	重 量 %
実施例24の分散剤	7.7
0.15 部の虫歯(但しジアルキルジチオリン酸 亜鉛として)	1.35
0.23 部のカルシウム(但し過塩素性硫酸カル シウムとして)	1.47
ジノニルジフェニルアミン	0.25
メタクリレートエステル	0.05
シリコン塗布防止剤	150 ppm
鉱 油	89.18

シーキユエンスピーシーテスト結果

スラッジ(平均)	9.6
ワニス(平均)	8.3
ピストンコートワニス	8.3

(43)

各々0および1を示し、 z は0~4の値であり、 R^{11} , R^{12} , R^{111} および R^{1v} は、 w が0の場合、水素または、そのうちの少なくとも1つが50~200の炭素原子を持つヒドロカルビル基であるアルキル基を示し、 w が1の場合、 R^1 , R^{11} , R^{111} , R^{1v} , R^v または R^{v1} の少なくとも1つが、50~200の炭素原子を持つヒドロカルビル基であり、残り炭素基は、水素または低級アルキル基である。 R は、2~10の炭素、または炭素および酸素原子を持つ2価の基であり、そして X は、ハロゲン化物、硫酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩、またはリン酸塩からなる群から選ばれた陰イオンである。)

(2) R が、2~6の炭素原子を持つ2価の炭化水素基であり、 R^{v1} が水素または1~4の炭素原子を持つアルキル基である第4級アンモニウム塩を持つ前記第1項記載の潤滑剤組成物。

(3) R^1 , R^{11} , R^v で示されるヒドロカルビル基が、75~150の炭素原子を持つものである第4級アンモニウム塩を持つ前記第1項記載の潤滑

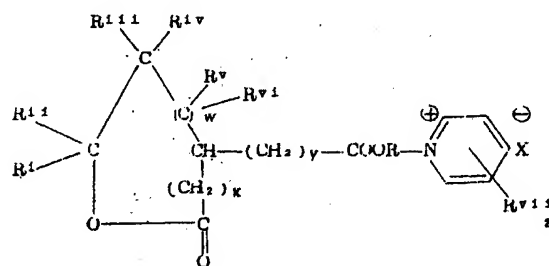
(45)

特開昭56-8380(13)

上記のテスト結果は、本発明の潤滑剤組成物を4字加入
フオード
使用した場合、シーキユエンスピーシーエンジン
テストにおいて、エンジンを非常にきれいな状態
に保ててことを示している。

本発明の好ましい態様の若干を以下に要約して
列挙する。

(1)多量部の鉱油潤滑油と、少量部の分散剤量の
式



で示されるエステル・ラク톤の第4級アンモニ
ウム塩からなる潤滑剤組成物。

(ここで、 w は0または1を示し、 x , y は、

(44)

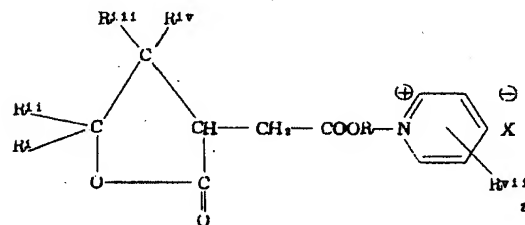
剤組成物。

(4)陰イオンが塩化物イオンである第4級アンモ
ニウム塩を持つ前記第1項記載の潤滑剤組成物。

(5)陰イオンが硫酸塩イオンである第4級アンモ
ニウム塩を持つ前記第1項記載の潤滑剤組成物。

(6)陰イオンがホウ酸塩イオンである第4級アン
モニウム塩を持つ前記第1項記載の潤滑剤組成物。

(7)多量部の鉱油潤滑油と少量部の分散剤量の式



で示されるエステル・ガンマー・ラク톤の第4級
アンモニウム塩からなる潤滑剤組成物。

(但し式中 R^1 , または R^{11} は50~200の炭
素原子を持つヒドロカルビル基を示し、他の基、

(46)

R¹¹ および R¹² は水素またはメチル基を示す。R は 2～6 の炭素原子を持つ 2 価の炭化水素基であり、X は、塩化物、臭化物、硫酸塩およびホウ酸塩イオンからなる群から選ばれた陰イオンであり、R¹¹ は水素または 1～3 の炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基であり、z は 0～2 の値を持つものである。)。

(8) R¹ または R¹¹ で示されるヒドロカルビル基が、75～150 の炭素原子を持つものである第 4 級アンモニウム塩を持つ前記第 7 項記載の潤滑剤組成物。

(9) R¹ または R¹¹ で示されるヒドロカルビル基が、ポリイソブチニル基である第 4 級アンモニウム塩を持つ前記第 7 項記載の潤滑剤組成物。

(10) R が、2～6 の炭素原子を持つ 2 価の炭化水素基であり、R¹¹ が水素または 1～4 の炭素原子を持つアルキル基である第 4 級アンモニウム塩を持つ前記第 7 項記載の潤滑剤組成物。

(11) 陰イオンが塩化物イオンである第 4 級アンモニウム塩を持つ前記第 7 項記載の潤滑剤組成物。

(12) 陰イオンがホウ酸塩イオンである第 4 級アンモニウム塩を持つ前記第 7 項記載の潤滑剤組成物。
(13) 陰イオンが硫酸塩イオンである第 4 級アンモニウム塩を持つ前記第 7 項記載の潤滑剤組成物。

代理人弁理士 佐 藤 正 年

(47)

(48)

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.³

(C 07 D 405/12

313/00

213/00)

識別記号

庁内整理番号

⑦発 明 者 ハリー・チャフエツツ

アメリカ合衆国ニューヨーク・

パフキープシー・ロビン・レー

ン 4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-158075

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl.

C10M163/00
C10M159/12
// (C10M163/00
C10M133:06
C10M159:12
C10M133:46
C10M133:38)
(C10M159/12
C10M133:04
C10M133:38
C10M125:26
C10M139:00)
C10N 20:02
C10N 30:02
C10N 30:12
C10N 40:25
C10N 60:14

(21)Application number : 05-167189

(71)Applicant : LUBRIZOL CORP:THE

(22)Date of filing : 06.07.1993

(72)Inventor : PAVILON THOMAS B
DOHNER BRENT R
RUTTER JERRY L

(30)Priority

Priority number : 92 910490 Priority date : 08.07.1992 Priority country : US

(54) LUBRICANT HAVING IMPROVED ANTI-CORROSION PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lubricant composition having improved characteristics.

CONSTITUTION: The lubricant composition contains a major proportion of a lubricant viscous oil, a minor proportion of a multifunctional olefin copolymer viscosity index modifier and an additive composition contg. a minor proportion of following (a) and (b). (a) is an arom. triazole and (b) is a hydrocarbyl subst. acylating agent, a polyamine and an adduct of a boron-contg. compd.

Ref. 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-158075

(43) 公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C10M163/00		9159-4H		
159/12		9159-4H		
//(C10M163/00				
133:06				
159:12				

審査請求 未請求 請求項の数11 (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-167189	(71) 出願人	591131338 ザ ルブリゾル コーポレイション THE LUBRIZOL CORPOR ATION アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウイ クリフ レークランド ブールバード 29 400
(22) 出願日	平成5年(1993)7月6日	(72) 発明者	トーマス ビー. パピロン アメリカ合衆国 オハイオ 44106, クリ ーブランド ハイツ, ナンバー2, オーバ ールック アールディー. 2460
(31) 優先権主張番号	07/910, 490	(74) 代理人	弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	1992年7月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された耐腐食性を有する潤滑剤

(57) 【要約】

【目的】 改良された性能特性を有する潤滑剤組成物を提供すること。

【構成】 主要割合の潤滑粘性のあるオイル、少量割合の多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤、および少量割合の以下の(a)および(b)を含む添加剤組成物を含有する潤滑剤組成物：

(a) 芳香族トリアゾール、および(b) ヒドロカルビル置換アシル化剤、ポリアミンおよびホウ素含有化合物の付加物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主要割合の潤滑粘性のあるオイル、少量割合の多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤、および少量割合の以下の(a)および(b)を含む添加剤組成物を含有する潤滑剤組成物：

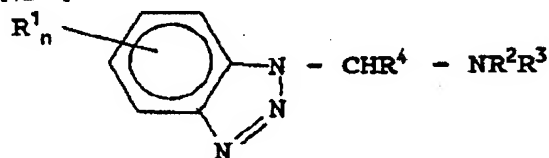
(a)芳香族トリアゾール、および(b)ヒドロカルビル置換アシル化剤、ポリアミンおよびホウ素含有化合物の付加物である。

【請求項 2】 前記オレフィン共重合体が、分散性および酸化防止性を与えるモノマーでグラフト化したエチレンおよびプロピレンの共重合体である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 前記モノマーが、ニトロソジアリールアミンである、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 前記(a)であるトリアゾールが、次式の化合物である、請求項 1 に記載の組成物：

【化 1】



ここで、R¹ はヒドロカルビル基、n は、0～4 であるが、但し、n が 1 より大きいなら、このようなヒドロカルビル基の全てが同一である必要はない、

R² および R³ は、水素またはアルキルであるが、但し、R² および R³ の両方とも水素になることはない、および R⁴ は、水素、または 1 個～6 個の炭素原子を有するアルキル基である。

【請求項 5】 前記ポリアミンが、ポリエチレンポリアミンであって、該ポリエチレンポリアミンが、平均して 3 個～10 個のエチレンアミンユニットを有する成分の混合物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】 前記成分(b)であるホウ素含有化合物が、ホウ酸である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】 前記(b)である成分が、3～5 モルのカルボニル基、2～8 モルのアミノ基および 2～8 モルのホウ酸の相対量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】 前記(a)および(b)が、1 : 3～1 : 120 の重量比で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】 前記成分(a)の量が、0.001～1 重量%であり、および前記成分(b)の量が、0.1～5 重量%である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】 前記多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤、および(a)プラス(b)の添加剤組成物が、重量基準で、1 : 1～25 : 1 の相対量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】 濃縮物を形成する割合の潤滑粘性のあるオイル、多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良

剤、および以下の(a)および(b)を含む添加剤組成物を含有する濃縮物：

(a)芳香族トリアゾール、および(b)ヒドロカルビル置換アシル化剤、ポリアミンおよびホウ素含有化合物の付加物である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改良された性能特性を有する潤滑剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車オイルのような潤滑剤組成物は、その物理特性および化学特性を改良するための多くの研究の主題となっている。例えば、一般に、重合体である粘度指数改良剤は、高操作温度および低操作温度の両方において、有用な粘度をオイルに与えるために、何年にもわたって用いられている。新規で改良されたVI改良剤が、引続き導入されている。また、特に、潤滑部分が、燃焼による腐食性副生成物の影響を受けるとき、潤滑部分の損傷を防止するために潤滑剤中で用いられる腐食防止剤もある。多くの場合、これらの潤滑剤添加剤と他の潤滑剤添加剤とは、予測できない様式で、互いに作用し合っている。それゆえ、ある種のVI改良剤、特に、窒素含有の分散剤-VI改良剤を使用すると、結果として、通常の腐食防止組成物と共に使用するときには、腐食が増す。しかしながら、現在では、これらの選択されたVI改良剤を使用するとき、腐食特性を改良した腐食防止パッケージが知られている。

【0003】1963年4月30日のレシュアー(LeSuer)の米国特許第3,087,936号は、脂肪族オレフィン重合体コハク酸生成化合物とアミンとの反応生成物、および得られる生成物とホウ素含有化合物とを反応させることを開示している。この組成物は、潤滑剤中での添加剤として有用である。

【0004】1985年6月11日のド エリコ(D'Errico)の米国特許第4,522,785号は、腐食防止剤としてのジアルキルアミノメチル芳香族トリアゾールを開示している。

【0005】1991年9月17日のブレイン(Blain)らの米国特許第5,049,293号は、ポリアルケニル置換スクシンイミド、アルデヒドおよびトリアゾールのホウ酸塩化反応生成物を含有する、潤滑剤または燃料組成物用の添加剤を開示している。この置換スクシンイミド、アルデヒドおよびトリアゾールは、常圧にて、100～200℃で反応される。この反応生成物は、次いで、例えば、ホウ酸との反応により、ホウ酸塩化される。

【0006】1990年8月14日のカプシンスキー(Kapuscinski)らの米国特許第4,948,542号は、潤滑油組成物用の分散剤-耐酸化性VI改良剤を開示している。この添加剤は、エチレンおよび少なくとも 1 種の C₃～C₁₈ α-モノオレフィンから調製した重合体と、ニトロソジフェニルアミン化合物とを反応させることにより調製される。

【0007】

【発明の要約】本発明は、主要割合の潤滑粘性のあるオイル、少量割合の多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤、および少量割合の以下の(a)および(b)を含む添加剤組成物を含有する潤滑剤組成物を提供する：

(a)芳香族トリアゾール、および(b)ヒドロカルビル置換アシル化剤、ポリアミンおよびホウ素含有化合物の付加物。

【0008】本発明はさらに、濃縮物を形成する割合の潤滑粘性のあるオイル、多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤、および以下の(a)および(b)を含む添加剤組成物を含有する濃縮物を提供する：

(a)芳香族トリアゾール、および(b)ヒドロカルビル置換アシル化剤、ポリアミンおよびホウ素含有化合物の付加物。

【0009】発明の詳細な説明

潤滑粘性のあるオイル

本発明の第一の主要な成分は、天然潤滑油または合成潤滑油およびそれらの混合物を含めた潤滑粘性のあるオイルである。天然油には、動物油、植物油、パラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合タイプの鉱物性潤滑油、溶媒処理されたまたは酸処理された鉱油、および石炭または頁岩から誘導したオイルが挙げられる。合成潤滑油には、炭化水素油、ハロ置換炭化水素油、アルキレンオキシド重合体（これには、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により製造されるものが含まれる）、ジカルボン酸のエステル、およびポリオールを含めた種々のアルコール、モノカルボン酸とポリオールとのエステル、リン含有酸のエステル、重合したテトラヒドロフラン、およびシリコンベースオイル（これには、シロキサンオイルおよびシリケートオイルが含まれる）が挙げられる。未精製油、精製油および再精製油が包含される。潤滑粘性のあるオイルの特定の例は、米国特許第4,326,972号に記述されている。

【0010】本発明の潤滑油は、通常、組成物の主要量を構成する。それゆえ、この潤滑油は、通常、組成物の少なくとも50重量%、好ましくは、約83重量%～約98重量%、最も好ましくは、約88重量%～約90重量%である。しかしながら、別の実施態様では、本発明は、オイルが0重量%～約20重量%、好ましくは、約1重量%～約10重量%である添加剤濃縮物を提供し、以下でさらに詳細に記述する他の成分は、それに比例して、増加する。

【0011】粘度指数改良剤

本発明の第二成分は、多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤であり、これは、少量で存在する。この物質は、通常、最終の潤滑剤組成物中にて、約0.1～約15重量%の量、好ましくは、約0.5～約10重量%の量、さらに好ましくは、約1～約5重量%の量で存在する。この物質は、本発明の全ての物質と同様に、取扱いを容易に

するために、一定割合の希釈油または他の不活性物質を含有する形状で、供給され得る。この場合、物質の全量は、所望量の活性成分を与えるために、それに応じて、調整されるべきである。

【0012】この多官能性オレフィン共重合体粘度指数改良剤は、いくつかの機能を果たす重合体の1種、またはこれらの重合体の混合物である。これらは、まず、粘度指数（「VI」）改良剤として役立ち、時には、粘度指数向上剤と呼ばれる。これは、温度の作用としての潤滑剤の粘度変化の割合または量を制御する周知の機能を有する。これらは、低温では、比較的に濃厚効果をほとんど有しないが、高温では、著しい濃厚化がある。この挙動は、潤滑剤が使用できる温度範囲を拡張する。

【0013】本発明で特に有用なVI改良剤は、さらに、潤滑組成物に分散機能および酸化防止機能を与える官能基を含有する。分散機能は、オイルまたは他の潤滑剤の微粒子状の汚染物が大きな粒子（これは、スラッジまたはパーニッシュとして沈降し得る）に集塊するのを防止するのに、役立つ。酸化防止機能は、特に、高温および攪拌条件下にて、大気中の酸素が潤滑剤と相互作用するのを防止する作用である。このような作用は、潤滑剤の濃厚化、および酸化に起因する酸性の増加を妨害する。それぞれ別の分散剤および酸化防止剤添加剤も、用いられ得るものの、この機能を与える1種またはそれ以上のモノマーがVI改良剤物質に存在することもまた、しばしば望ましい。

【0014】本発明に特に関係のあるVI改良剤は、グラフト変性したアミン含有オレフィン共重合体である。このオレフィン共重合体は、好ましくは、エチレンと、 α -オレフィン（例えば、ブテン、ペンテン、ヘキセンなどから、約 C_{12} α -オレフィン、および最も好ましくは、プロピレンまで）との共重合体である。重合体鎖中のエチレン共重合体の量は、好ましくは、約35～約90モルパーセント、さらに好ましくは、約40～約80モルパーセントであり、この重合体の粘度平均分子量は、好ましくは、約5,000～約500,000、さらに好ましくは、約150,000～約300,000である。

【0015】このオレフィン共重合体は、グラフト化反応によってアミン官能性を包含させることにより、変性される。このグラフト化反応は、周知の遊離ラジカルグラフト化反応であり、ここで、過酸化ジクミルのようなラジカル源は、例えば、重合体鎖から水素原子を分離し、遊離ラジカルを残す。この鎖上のラジカルは、グラフトモノマー中のエチレン性不飽和点と相互作用し、このモノマーが鎖に付加される。他方、グラフト化は、「エン」反応によっても起こり得、それにより、不飽和モノマーは、環化反応によって重合体鎖上の不飽和部位と反応し、モノマーのグラフト化が生じる。この共重合体鎖上の不飽和部位は、最初の重合体反応の副生成物であり得、またはジエン（例えば、1,3-ブタジエン

またはノルボルナジエン)との共重合により、意図的に導入され得る。他のモノマーは、望ましくは、存在していてもよく、この重合体はまた、望ましくは、反応部位の数を増やすために、部分的な酸化によりまたは他の手段により処理され得る。

【0016】イオングラフト化反応のような他のグラフト化方法もまた使用され得、それによって、グラフトコモノマー自体がさらに反応部位を含有する。この反応部位は、次いで、最終的に、このVI改良剤に、実際に望ましい酸化防止機能および分散機能を与える第二のモノマーと反応される。

【0017】グラフト化に適当なモノマーの例には、反応性モノマー(例えば、アミノプロピレン、無水マレイン酸または他のエチレン性不飽和アシル化モノマー、パラクロロメチルスチレン、エチルイソシアネート、グリシジルメタクリレート、またはイソシアナートエチルメタクリレート)が挙げられ、これらは、必要に応じてアルキル置換基を有する官能性化合物(例えば、メチオアニリン、4-アミノジフェニルアミン、N-アリアル-p-フェニレンジアミン(例えば、N-フェニル-p-フェニレンジアミン)、アミノカルバゾール、アミノインドール、アミノインダゾリノン、アミノメルカプトトリアゾール、アミノテトラゾール、アミノチアゾール、アミノベンゾチアゾール、アミノアルキルチアゾール、アミノピロール、アミノピリミジン、およびそれらの同族体)と反応され結合する。このクラスの重合体のさらに他の例は、米国特許第5,075,383号および第4,863,623号、およびヨーロッパ公報第461774号に開示されている。ヨーロッパ公報第470698号に開示のように、酸化した重合体と、ホルムアルデヒドおよび芳香族ポリアミンの原料とを反応させることにより、または米国特許第4,904,404号に開示のように、グラフト化したエポキシ含有モノマーと、アルデヒド、ポリアミンおよびフェノールから形成されるマンニッヒ塩基とを反応させることによって、結合が起こり得る。他の官能性モノマーは、重合体鎖に直接グラフト化され得る。これらのモノマーには、アルキルメタクリルアミド、ビニルピリジン、ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、N-ビニルピロリジノン、1-ビニル-2-ピロリジノン、5-メチル-6-ビニル-1,2,4-チアジン、4-メチル-5-ビニルチアゾール、このタイプのアルキル置換物質、およびそれらの同族体が挙げられる。好適な実施態様においては、上記コモノマーはニトロソジアリアルアミンである。このタイプの好ましい重合体は、米国特許第4,948,524号に開示されている。

【0018】このような重合体粘度改良剤の1つは、TLA 7700™の商品名で、テキサコケミカルカンパニー(Texaco Chemical Company)から得られる。この物質は、その活性成分として、酸化防止性および分散性を与えるアミン含有コモノマーまたは官能基でグラフト化し

たエチレン-プロピレン共重合体を含有する。(この供給した物質はまた、考慮外の希釈油も含有する)。ニトロソジフェニルアミンであるグラフト化コモノマーにより、アミン官能性が得られると考えられている。しかしながら、多くの潤滑剤添加剤の場合と同様に、この物質および他の関連物質は、一定の試験条件下にて、ある有害な性質を示し、これは、1方法または他の方法で改良されるべきである。この多官能性のアミングラフト化オレフィン共重合体粘度改良剤が、自動車のエンジン潤滑剤としての使用のために混合されるとき、およびそれと共に伝統的な添加剤パッケージが用いられるとき、銅-鉛ベアリングに対する潤滑剤の腐食は、「L-38」試験によって測定されるように、許容できないレベルまで増加することが分かっている。このL-38試験は、エンジンのクランクケース油の酸化安定性およびベアリング腐食特性を測定するための試験である。この試験には、単一シリンダーの火花噴射エンジンを40時間操作すること、それに続いて、銅-鉛で接続したロッドベアリングの重量損失を評価することが含まれる。この試験は、「潤滑剤添加剤(Lubricant Additives)」(C.V.スマルヒール(Smalheer)およびR.ケネディ・スミス(Kennedy Smith)(レジウス-ハイルズカンパニー(Lesius-Hiles Company)出版、クリーブランド、オハイオ、1967年)の51ページにより詳細に記述され、さらに米国連邦試験方法標準791a(U.S. Federal Test Method Standard No. 791a)に説明されている。上のVI改良剤が用いられるときの、腐食が増加する理由は知られていないが、この重合体鎖上の置換基の化学的な性質に起因するか、またはこのグラフト共重合体を調製するのに用いる方法に由来の特定の添加剤または残留化学物質に起因すると考えられている。本発明は、適切に処方した潤滑組成物が、L-38試験のような工業試験に合格し得るように、このような多官能性VI改良剤を含有する潤滑油の腐食性を低減する添加剤の配合を提供する。

【0019】トリアゾール(a)

本発明の添加剤配合物の第一成分は、(a)芳香族トリアゾールである。広範な種類のトリアゾールが知られており、その多くは、「ベンソトリアゾール:新補助合成(Benzotriazole: A Novel Synthetic Auxiliary)」(Katritsky)、ラッチワル(Rachwal)およびヒッチングス(Hitchings)、Tetrahedron、47巻、第16/17号、pp 2683~2732、1991年(ペルガモンプレス(Pergamon Press) plc)に、それらの調製方法と共に、詳細に記述されている。

【0020】潤滑油中の物質の溶解性が、組成物の調製、保存および使用を容易にするために十分であるように、このトリアゾールは置換ベンゾトリアゾールであるのが好ましい。それゆえ、このトリアゾールは、ヒドロカルビル置換基を含有するのが好ましい。置換基の位置は重要ではない。1実施態様では、この置換基はベンゼ

ン環上にある。この場合、1個から4個のヒドロカルビル置換基が存在し得るが、最も一般的には、単一のヒドロカルビル置換基が存在する。このヒドロカルビル置換基は、アルキル置換基、アリール置換基またはアラキル置換基であるのが好ましく、最も一般的には、それはアルキル基である。アルキル基には、メチル基から、長鎖アルキル基（例えば、アルキルオリゴマーまたはアルキル重合体）までの基が挙げられる。これらには、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基およびオクチル基（ノルマル基および分枝した基の両方）が挙げられるだけでなく、より長い炭素鎖（例えば、飽和または不飽和であり得る、 C_{18} を含めた $C_{12} \sim C_{24}$ ）も挙げられる。適当な芳香族トリアゾールの例には、ベンゾトリアゾール、アルキル置換ベンゾトリアゾール（例えば、トリルトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ヘキシルベンゾトリアゾール、オクチルベンゾトリアゾールなど）、アリール置換ベンゾトリアゾール（例えば、フェノールベンゾトリアゾールなど）、およびアルキルアリール置換またはアリールアルキル置換ベンゾトリアゾール、および置換基がヒドロキシ、アルコキシ、ハロ（特にクロロ）、ニトロ、カルボキシおよびカルボキシアルコキシである置換ベンゾトリアゾールがある。好ましくは、このトリアゾールは、ベンゾトリアゾール、またはアルキル基が1個～約20個の炭素原子、好ましくは、1個～約8個の炭素原子を含有するアルキルベンゾトリアゾールである。ベンゾトリアゾールおよびトリルトリアゾールは、特に好ましい。

【0021】他の実施態様では、このトリアゾール基の少なくとも1個の窒素原子上にて、置換が行われる。このような1つのタイプの置換には、塩の形成、好ましくは、ベンゾトリアゾールアニオンおよび四級アンモニウムカチオンの塩の形成がある。このような塩にさらに炭化水素溶解性を与えるために、この四級アンモニウム塩は、上記の少なくとも1個のヒドロカルビル基、好ましくは、少なくとも6個の炭素原子を有する少なくとも1個のアルキル基を含有するアミンから誘導されるのが好ましい。ジ-2-エチルヘキシルアミンは、このようなカチオンを形成する適当なアミンである。

【0022】他方、このトリアゾールの1窒素原子上の置換は、ベンゾトリアゾールと、アルデヒドおよび第一級または第二級アミンまたはアルコールとを反応させることにより、行われ得る。このような置換トリアゾールの多くの例は、上述したカトリツスキー(Katritzky)の参考文献に開示されている。

【0023】成分(a)の本実施態様を調製する際に用いられるアルデヒドは、1個～約12個またはそれ以上の炭素原子を含有するアルキル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルであり得る。ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドおよび2-エチルヘキサナールが挙げられる。このアルデヒド部分が、このトリアゾー

ルに炭化水素溶解性を与えるために用いるのが望ましいなら、このアルデヒドは、適度に大きな炭素原子数、例えば、少なくとも4個、または好ましくは少なくとも6個の炭素原子を有するように、選択されるべきである。しかしながら、また、第一級または第二級アミンまたはアルコール反応物は、炭化水素溶解性の大部分をこの分子に与える。この場合、好都合に、低分子量アルデヒドが用いられ得る。ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドが好ましい。

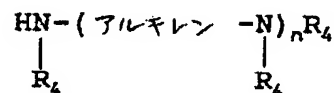
【0024】本実施態様の成分(a)を調製する際に用いられるアミンは、1種またはそれ以上のポリアミンであり得る。これらのモノアミンおよびポリアミンは、第一級アミンまたは、好ましくは、第二級アミンであり得る。（所望生成物が、共有構造を有するよりむしろ第四級塩なら、第三級アミンもまた用い得ることが考えられる）。

【0025】このモノアミンは、一般に、1個～約24個の炭素原子を含有し、1個～約12個の炭素原子がより好ましく、1個～約6個の炭素原子がさらに好ましい。本発明で有用なモノアミンの例には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミンおよびドデシルアミンが含まれる。第二級アミンの例には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、エチルヘキシルアミンなどが含まれる。これらのポリアミンは、脂肪族、脂環族、複素環または芳香族であり得る。これらのポリアミンの例には、アルキレンポリアミンおよび複素環ポリアミンが挙げられる。

【0026】アルキレンポリアミンは、次式により表される：

【0027】

【化2】



【0028】ここで、nは、約1と約10の間の平均値、好ましくは、約2と約7の間の平均値を有し、そしてこの「アルキレン」基は、1個～約10個の炭素原子、好ましくは、約2個～約6個の炭素原子を有する。 R_4 は、独立して、水素またはヒドロカルビルであるが、好ましくは、約30個までの炭素原子を有する脂肪族基またはヒドロキシ置換脂肪族基である。

【0029】このようなアルキレンポリアミンには、メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ペンチレンポリアミンなどが挙げられる。より高級な同族体および関連した複素環アミン（例えば、ピペラジン）およびN-アミノアルキル置換されたピペラジンもまた、含まれる。このようなポリアミンの特定の例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントトラミン(TET

A)、トリスー(2-アミノエチル)アミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ヘキサエチレンヘプタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどがある。

【0030】2種またはそれ以上の上述のアルキレンアミンの縮合により得られるより高級な同族体は、2種またはそれ以上の上記ポリアミンの混合物と同様に、有用である。

【0031】エチレンポリアミン(例えば、上で述べたものの一部)は有用である。このようなポリアミンは、エチレンアミンの表題で、キルク オズマー(Kirk Othmer)の「化学技術百科事典(Encyclopedia of Chemical Technology)」(2版、7巻、p. 22~37、Interscience Publishers、ニューヨーク(1965))に詳細に記述されている。このようなポリアミンは、最も好都合に、二塩化エチレンとアンモニアとの反応により、またはエチレンジイミンと開環試薬(例えば、水、アンモニアなど)との反応により、調製される。このような反応の結果、環状縮合生成物(例えば、ピペラジン)を含めたポリアルキレンポリアミンの錯体混合物が生成する。エチレンポリアミン混合物は有用である。

【0032】このアミンはまた、複素環ポリアミンであり得る。複素環ポリアミンのなかには、アジリジン、アゼチジン、アゾリジン、テトラーおよびジヒドロピリジン、ピロール、インドール、ピペリジン、イミダゾール、ジーおよびテトラヒドロイミダゾール、ピペラジン、イソインドール、プリン、モルホリン、チオモルホリン、N-アミノアルキルモルホリン、N-アミノアルキルチオモルホリン、N-アミノアルキルピペラジン、N,N'-ジアミノアルキルピペラジン、アゼピン、アゾシン、アゾニン、アゼシン、および上記のそれぞれのテトラー、ジーおよびペルヒドロ誘導体、およびこれらの複素環アミンの2種またはそれ以上の混合物がある。好ましい複素環アミンは、複素環に窒素、酸素および/またはイオウだけを含有する飽和の5員環および6員環の複素環アミンであり、特に、ピペリジン、ピペラジン、チオモルホリン、モルホリン、ピロリジンなどである。ピペリジン、アミノアルキル置換されたピペリジン、ピペラジン、アミノアルキル置換されたピペラジン、モルホリン、アミノアルキル置換されたモルホリン、ピロリジン、およびアミノアルキル置換されたピロリジンは、特に好ましい。通常、このアミノアルキル置換基は、ヘテロ環の一部を形成する窒素原子上で、置換されている。このような複素環アミンの特定の例には、N-アミノプロピルモルホリン、N-アミノエチルピペラジン、およびN,N'-ジアミノエチルピペラジンなどを含む。

【0033】他の有用なタイプのポリアミン混合物には、上記ポリアミン混合物のストリッピングにより、しばしば「ポリアミンボトムス(polyamine bottoms)」と呼ばれる残留物を残して得られるものがある。一般

に、アルキレンポリアミンボトムスは、約200℃以下で沸騰する物質を、2重量%より少ない量、通常は1重量%より少ない量で含有するものとして、特徴づけられ得る。ダウ ケミカル カンパニー(Dow Chemical Company)(フリーポート(Freeport)、テキサス)から得られるこのようなエチレンポリアミンボトムスの典型的な試料(これは、「E-100」と命名されている)は、15.6℃で1.0168の比重、33.15重量%の窒素割合、および40℃で121センチストークスの粘度を有する。このような試料のガスクロマトグラフィー分析では、これが、約0.93重量%の「ライトエンド(Light Ends)」(ほとんどは、DETAである)、0.72重量%のTETA、21.74重量%のテトラエチレンペンタミン、および76.61重量%およびそれ以上のペンタエチレンヘキサミンを含有する。これらのアルキレンポリアミンボトムスには、環状の縮合生成物(例えば、ピペラジン)、およびジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミンなどのより高級な同族体が包含される。

【0034】他の有用なポリアミンは、少なくとも1種のヒドロキシ化合物と、少なくとも1個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を含有する少なくとも1種のポリアミン反応物との間の縮合反応物である。このヒドロキシ化合物は、好ましくは、2個~約10個の水酸基、好ましくは、2個~約6個の水酸基、さらに好ましくは、2個~約4個の水酸基を含有し、そして40個までの脂肪族炭素原子、好ましくは、2個~約30個の脂肪族炭素原子を含有する多価アルコールである。この多価アルコールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ソルビトール、アラビトール、マンニトール、スクロース、フルクトース、グルコース、シクロヘキサジオール、エリトリトール、およびペンタエリトリトールが包含される。好ましくは、このヒドロキシ化合物は、多価アミンであり、これには、アルキレンオキシドと反応した上記モノアミンのいずれかが含まれる。多価アミンの例には、トリ(ヒドロキシプロピル)アミン、トリスー(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-メチルー1,3-プロパンジオール、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、およびN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、好ましくは、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(THAM)が含まれる。

【0035】適当なポリアミン反応物には、トリエチレントトラミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、および上記の「アミンボトムス(amine bottoms)」のようなポリアミン混合物が挙げられる。

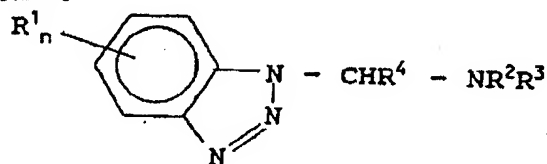
【0036】同様に、トリアゾールおよびアルデヒドの

反応生成物を形成するために、アミンに代えてアルコールが使用され得る。適当なアルコールには、直鎖アルコールおよび分枝鎖アルコールが挙げられ、これらは、アルキル炭素鎖、および芳香環またはヘテロ原子（例えば、酸素または窒素）を含む炭素鎖を含有し得る。好ましいアルコールは、3個から、特に約4個から、約24個までの炭素原子を含有するものであり、これらには、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール（例えば、4-メチル-2-ペンタノール）、オクチルアルコール（例えば、2-エチルヘキサノール）、およびデシルアルコールが挙げられる。6個またはそれ以上の炭素原子を有するアルコールを使用することは、特に好ましい。このような物質が、置換トリアゾールに優れた油溶性を与えるからである。第一級アルコールは最も反応性が高く、それゆえ、このような生成物の調製に最も適当である；第二級アルコールおよび第三級アルコールは、比較的に反応性が低いと考えられている。

【0037】成分(a)の好ましい物質は、次式により表される：

【0038】

【化3】



【0039】この式では、R¹はヒドロカルビル基であり、そしてnは0～4であるが、但し、nが1より大きいなら、このようなヒドロカルビル基の全てが同じである必要はない。最も好ましくは、n=1であり、そしてR¹はメチルであり、その結果、このトリアゾールはトリルトリアゾールである。

【0040】上の式では、R²およびR³は、水素またはアルキルであるが、但し、R²およびR³は、両方とも水素になることはない。すなわち、このNR²R³基は、第一級または第二級アミン残基を表わすが、アンモニアではない。好ましい実施態様では、R²およびR³は、共に2-エチルヘキシルであり、すなわち、このアミンは、ジ-2-エチルヘキシルアミンである。

【0041】上の式では、R¹は、水素原子、または1個～約6個の炭素原子を有するアルキル基である。このCHR⁴基は、以下で記述の縮合方法による好ましい物質の調製に用いられ得る、アルデヒド残基に相当する。このアルデヒドはホルムアルデヒドまたはその等価形態であるのが好ましく、この場合このCHR⁴基はCH₂である。

【0042】成分(a)について記述の上記の付加物は、適当な不活性溶媒中（任意には、水中）にて、このトリアゾールとアミンとを混合し、この混合物を氷浴で冷却

することにより、調製される。このアルデヒドは、好都合に、水溶液として、この冷却した混合物に一滴ずつ加えられる。一般には、僅かに化学量論的に過剰（通常、約10～20%過剰）なアルデヒドおよびアミンを用いるのが、好ましい。この反応は、特に、このアルデヒドがホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドのとき、熱力学的に非常に好ましく、室温またはそれ以下で起こり得る。しかしながら、反応による水を除去するために、約100℃またはそれより高い温度に加熱することが望ましい。

【0043】ホウ酸塩化分散剤(b)

本発明の成分(b)は、ヒドロカルビル置換アシル化剤、ポリアミンおよびホウ素含有化合物の反応生成物である。

【0044】このヒドロカルビル置換アシル化剤には、コハク酸アシル化剤、特に、コハク酸、そのハロゲン化合物、エステルおよび無水物、好ましくは、コハク酸、そのエステルまたは無水物、さらに好ましくは、その無水物が挙げられる。このヒドロカルビル基は、一般に、平均して、少なくとも約8個から約350個までの炭素原子、好ましくは、約30個～約200個の炭素原子、さらに好ましくは、約35個～約100個の炭素原子を含有する。一つの実施態様では、このヒドロカルビル基は、ポリアルケンから誘導される。

【0045】このポリアルケンには、少なくとも約500のMn（数平均分子量）により特徴づけられる。一般に、このポリアルケンには、約500～約5000のMn、さらに約500～約2000のMn、好ましくは、約700～約2500のMn、さらに好ましくは、約800～約2000のMn、さらに好ましくは、約900～約1500のMnにより特徴づけられる。他の実施態様では、Mnは、約500、700または800から、約1200までまたは1300までの間で変えられる。

【0046】このポリアルケンには、2個から約16個までの、または約6個までの、または約4個までの炭素原子を有する重合可能なオレフィン性モノマーのホモポリマーおよびインターポリマーが挙げられる。これらのオレフィンには、モノオレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンおよび1-オクテン）；またはジオレフィンモノマーを含めたポリオレフィンモノマー（例えば、1,3-ブタジエンおよびイソブレン）であり得る。置換基がこのようなポリアルケンから誘導された置換コハク酸アシル化剤の調製および使用は、米国特許第4,234,435号に記述されている。好適な実施態様としては、上記ヒドロカルビル置換基がC₈～C₃₀のアルキル基、またはこれらアルキル基の混合物である。

【0047】他の実施態様では、このコハク酸アシル化剤は、上記ポリアルケンと過剰の無水マレイン酸とを反応させることにより調製され、置換コハク酸アシル化剤（ここで、各当量の置換基に対するコハク酸基の数は、少なくとも1.3、または約1.5まで、または約1.7まで、

10

20

30

40

50

または約1.8までである)が得られる。この最大数は、一般に、4.5を越えず、または約2.5まで、または約2.1まで、または約2.0までである。

【0048】他の実施態様では、このヒドロカルビル基は、平均して、約8個から、または約10個から、または約12個から、約40個まで、または約30個まで、または約24個まで、または約20個までの炭素原子を含有する。一つの実施態様では、このヒドロカルビル基は、平均して、約16個～約18個の炭素原子を含有する。他の実施態様では、このヒドロカルビル基は、平均して、3個から4個のモノマー単位を含有し、ここで、このモノマーは、イソブチレンまたはイソプロピレンである。このような一つの実施態様では、このヒドロカルビル基は、テトラプロペニル基である。

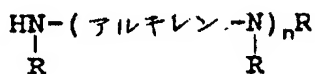
【0049】このコハク酸アシル化剤は、上記オレフィン、異性化オレフィンまたはそれらのオリゴマーと、不飽和カルボン酸アシル化剤(例えば、イタコン酸アシル化剤、シトラコン酸アシル化剤またはマレイン酸アシル化剤)とを、約160℃からまたは約185℃から、約240℃まで、または約210℃までの温度にて反応させることにより、調製される。マレイン酸アシル化剤は、好ましい不飽和アシル化剤である。このアシル化剤の調製方法は、当業者に周知であり、例えば、米国特許第3,412,111号;およびベン(Ben)らの「無水マレイン酸とアルケンとのエン反応(The Ene Reaction of Maleic Anhydride With Alkenes)」(J.C.S.パーキン(Perkin) II(1977))の535～537ページに記述されている。

【0050】このコハク酸アシル化剤と反応するアミンは、上記のアミンのいずれかであり得、好ましくは、ポリアミンであり得る。このポリアミンは、脂肪族、環状脂肪族、複素環または芳香族であり得る。これらのポリアミンの例には、アルキレンポリアミン、ヒドロキシ含有ポリアミン、アリールポリアミンおよび複素環ポリアミンが含まれる。

【0051】アルキレンポリアミンは、次式により表される:

【0052】

【化4】



【0053】ここで、nは、1から約10まで、好ましくは、約2から約7まで、または約5までの平均値を有し、そしてこの「アルキレン」基は、1個から約10個まで、好ましくは、約2個から約6個まで、または約4個までの炭素原子を有する。各Rは、独立して、水素、または約30個までの炭素原子を有する脂肪族基またはヒドロキシ置換脂肪族基である。このようなアルキレンポリアミンには、メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ペン

チレンポリアミンなどが挙げられる。エチレンポリアミンはまた、ポリエチレンアミン、あるいはポリエチレンポリアミンと呼ばれ好ましい。好適な実施態様において上記ポリアミンが、平均約3個～約10個のエチレンアミン単位を有する成分の、混合物である。このようなポリアミンは、最も好都合には、二塩化エチレンとアンモニアとの反応により、またはエチレンジイミンと開環試薬(例えば、水、アンモニアなど)との反応により、調製される。

【0054】ヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤とアミンとの反応生成物、およびそれらの調製方法は、例えば、米国特許第4,234,435号;第4,952,328号;第4,938,881号;第4,957,649号;および第4,904,401号に記述されている。本発明のヒドロカルビル置換アシル化剤は、置換トリアゾールの一部として包含されているアミンと反応させることが可能である。このような反応により、(a)部分および(b)部分の分子が、共通のアミンを共有することにより結合した生成物が生じ、このような物質は、米国特許第5,049,293号に開示されている。しかしながら、本発明では、成分(a)および成分(b)は、別の分子であるのが好ましい。

【0055】このヒドロカルビル置換コハク酸アシル化剤およびアミンの反応生成物は、さらに、ホウ素含有化合物で処理される。適当なホウ素含有化合物には、酸化ホウ素、酸化ホウ素水和物、ホウ素含有酸、例えば、ボロニン酸(boronic acid)(例えば、アルキル-B(OH)₂またはアリール-B(OH)₂)、ホウ酸(すなわち、H₃BO₃)、テトラホウ酸(すなわち、H₂B₄O₇)、メタホウ酸(すなわち、HBO₂)、およびこのようなホウ素含有酸のエステルが挙げられる。ボロニン酸の特定の例には、メチルボロニン酸、フェニルボロニン酸、シクロヘキシルボロニン酸、p-ヘプチルフェニルボロニン酸およびドデシルボロニン酸が挙げられる。

【0056】このホウ素含有酸エステルには、特に、ホウ酸とアルコール類またはフェノール類(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、ドデカノール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、2-ブチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,4-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-オクタンジオール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、カルビトール、セロソルブTM、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、フェノール、ナフトール、p-ブチルフェノール、o,p-ジヘプチルフェノール、n-シクロヘキシルフェノール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリイソブテン(分子量は1500)置換フェノール、エチレンクロロヒドリン、o-クロロフ

エノール、*m*-ニトロフェノール、6-ブロモオクタナールおよび7-ケトデカノール) とのモノー、ジーおよびトリ有機エステルが包含される。低級アルコール、1,2-グリコールおよび1,3-グリコール、すなわち、約8個より少ない炭素原子を有するものは、本発明の目的上、ホウ酸エステルを調製するために、特に有用である。最も好ましくは、このホウ素含有化合物は、ホウ酸である。

【0057】このアシル化窒素組成物とホウ素含有化合物との反応は、これらの反応物を所望の温度で単に混合することにより、起こり得る。不活性溶媒の使用は任意ではあるが、特に、この反応混合物中に、高粘性の反応物または固体反応物が存在するとき、しばしば望ましい。この不活性溶媒は、炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、ナフサ、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンまたは鉱油）であり得る。この反応の温度は、広範囲に変えられ得る。普通、この温度は、好ましくは、約50℃と約250℃の間である。ある場合には、この温度は、25℃またはそれより低くてもよい。この温度の上限は、特定の反応混合物の分解点である。

【0058】この反応は、通常、0.6時間～6時間といった短時間に完結する。反応が完結した後、この生成物を溶媒に溶解し、得られた溶液は、不透明であるかまたは不溶性物質を含有すると思われるなら、遠心分離あるいは濾過により精製される。通常、この生成物は、それ以上の精製が不必要または任意である程度に十分に純粋である。

【0059】このホウ酸塩化合物の調製に用いられる反応物の相対割合は、主として、本発明の目的上、この生成物の有用性を考慮することに基づく。このことに関して、有用な生成物は、反応物が、使用されるアシル化窒素組成物の各モルに対し、約0.1原子割合のホウ素から、使用される該アシル化窒素組成物の窒素の各原子割合に対し、約10原子割合のホウ素を与える相対割合で存在するような反応混合物から得られる。反応物の好ましい量は、このアシル化窒素組成物の各モルに対し、約0.5原子割合から、用いられる窒素の各原子割合に対し、約2原子割合のホウ素までを提供する量である。例示のために、1分子あたり5個の窒素原子を有するアシル化窒素組成物1モルと共に用いられる、1分子あたり1個のホウ素原子を有するホウ素含有化合物の量は、約0.1～約50モル、好ましくは、約0.5～約10モルの範囲内である。(b)の成分は、約3～5モルのカルボニル基、約2～8モルのアミノ基および約2～8モルのホウ酸の相対量で存在するのが好ましい。この相対量は、約3～5モルのカルボニル基、約2～4モルのアミノ基および約2～4モルのホウ酸であるのが、さらに好ましい。このような錯体の調製は、米国特許第3,087,936号にさらに詳しく記述されている。

【0060】この組成物中の添加剤の組合せ、(a)プラス(b)の全量は、約0.5～約10重量%である。成分(a)お

よび成分(b)の相対量は、その重量比が、好ましくは、約1:3～約1:120の範囲、好ましくは、約1:12～約1:30の範囲に入るような値である。この潤滑組成物中の成分(a)の量は、一般に、約0.001～約1重量%、好ましくは、約0.01～約0.2重量%、さらに好ましくは、約0.03～約0.07重量%である。この潤滑組成物中の成分(b)の量は、一般に、約0.1～約5重量%、好ましくは、約0.3～約3重量%、最も好ましくは、約0.6～約1.5重量%である。この最終組成物中の官能性VI改良剤の量は、好ましくは、約0.1～約15重量%、好ましくは、約0.5～約10重量%、最も好ましくは、約1～約5重量%である。この粘度指数改良剤および成分(a)プラス成分(b)の相対量は、好ましくは、約1:2～約25:1である。好適な実施態様としては、上記相対量は1:1～25:1である。

【0061】ここで用いられるように、「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」との用語は、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する基であって、主として炭化水素的な性質を有する基を意味する。このような基には、炭化水素基、置換炭化水素基、およびヘテロ基（すなわち、主として炭化水素的な性質を有するものの、鎖または環の中に存在する炭素以外の原子を有するが、他は炭素原子で構成されている基）が挙げられる。

【0062】任意の成分

上記成分に加えて、本発明の組成物は、通常、潤滑組成物中での使用が周知の追加の添加剤を含有する。追加の添加剤の選択は、望まれる用途に依って特定されるが、これには、酸性有機化合物（カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、フェノールなど）の1種またはそれ以上の塩基性アルカリ金属塩または塩基性アルカリ土類金属塩が挙げられる。これらの塩は、一般に、オーバーベース化合物と呼ばれる。このオーバーベース化合物は、一般に、金属およびその金属と反応する特定の酸性有機化合物の化学量論に従って、中和のために存在するであろう量より過剰な金属含量により特徴づけられる、単一相の均一なニュートン系である。このオーバーベース化合物は、酸性物質（典型的には、無機酸または低級カルボン酸、好ましくは、二酸化炭素）と、酸性有機化合物、該酸性有機物質に不活性な少なくとも1種の有機溶媒（鉱油、ナフサ、トルエン、キシレンなど）を含む反応媒体、化学量論的に過剰な金属塩基および促進剤（例えば、フェノールまたはアルコール）を含有する混合物とを反応させることにより、調製される。この酸性有機物質は、通常、オイルにかなりの溶解性を与えるのに十分な数の炭素原子を有する。過剰の金属量は、通常、金属比という用語によって表される。「金属比」との用語は、酸性有機化合物の当量に対する金属の全当量の比である。中性金属塩は、1の金属比を有する。正塩中に存在する金属の4.5倍の金属を有する塩は、3.5当量過剰の

金属、すなわち、4.5の金属比を有する。

【0063】このようなオーバーベース化合物は、当業者に周知である。スルホン酸、カルボン酸、およびそれらの任意の2種またはそれ以上の混合物の塩基性塩を製造する方法を記述している特許には、米国特許第2,501,731号；第2,616,905号；第2,616,911号；第2,616,925号；第2,777,874号；第3,256,186号；第3,384,585号；第3,365,396号；第3,320,162号；第3,318,809号；第3,488,284号；および第3,629,109号が挙げられる。

【0064】この組成物はまた、補足のイオウ含有耐摩耗剤、リン含有耐摩耗剤、またはイオウ含有およびリン含有耐摩耗剤を含有し得る。耐摩耗剤との用語は、潤滑組成物および機能流体に摩耗保護特性を付与する化合物を表すべく、用いられる。耐摩耗剤は、摩耗を抑制するのに有用であり、また、極圧剤および酸化防止剤として作用し得る。これらの耐摩耗剤には、硫化した有機化合物、リン酸ヒドロカルビル、リン含有アミド、リン含有カルボン酸エステル、リン含有エーテル、およびジチオカーバメート含有化合物が挙げられる。リン酸ヒドロカルビルの例には、チオリン酸ヒドロカルビルが含まれる。チオリン酸エステルは、1個〜約3個のイオウ原子、好ましくは、1個または2個のイオウ原子を含有し得る。チオリン酸エステルは、1種またはそれ以上の亜リン酸エステルと、硫化剤（これには、イオウ、ハロゲン化イオウおよびイオウ含有化合物が挙げられる）とを反応させることにより、調製される。チオリン酸エステルの塩には、ジチオリン酸亜鉛が挙げられる。

【0065】他の酸化防止剤、腐食防止剤、極圧剤および耐摩耗剤もまた、用いられ得、これらには、塩素化脂肪族炭化水素；およびモリブデン化合物が挙げられる。

【0066】流動点降下剤もまた、含有され得る。これらは、ここで記述の潤滑油にしばしば含有される、特に有用なタイプの添加剤である。例えば、C.V. スマルヒール(Smalheer)およびR. ケネディ スミス(Kennedy Smith)の「潤滑剤添加剤 (Lubricant Additives)」(レスィウス・ハイルズ出版社(Lesius-Hiles Company Publisher)、クリーブランド、オハイオ、1967年)の8ページを参照せよ。

【0067】消泡剤は、安定した泡の形成を低減するかまたは防止するために用いられ、これらには、シリコンまたは有機重合体が包含される。これらの例、およびさらに他の消泡組成物の例は、「消泡剤 (Foam Control Agents)」(ヘンリー(Henry) T. カーナー(Kerner)、ノイス データ コーポレーション(Noyes Data Corporation)、1976年)のp. 125〜162に記述されている。

【0068】これらの添加剤および他の添加剤は、米国特許第4,582,618号(14欄、52行から17欄、16行まで、これらの行を含めて)に極めて詳細に記述されている。

【0069】

【実施例】以下の実施例の組成物は、そこに示した割合

で個々の成分を混合することにより、調製される。この上で特定した(a)および(b)の添加剤混合物を含有する実施例の組成物は、それぞれ、この混合物の成分が両方とも存在していない類似組成物に比べ、優れた腐食耐性を与える。完全に処方した組成物のいくつか(多くの別の添加剤を含有するもの)は、工業試験で要求する腐食耐性に合格できる。

【0070】実施例1

以下の(i)、(ii)、(a)および(b)を配合することにより調製した組成物：

(i)潤滑基油を約94重量%；

(ii)テキサコ(Texaco)TM TLA 7700として周知のアミンモノマーグラフト化エチレン/プロピレン粘度指数向上剤5重量% (活性成分をベースにし、希釈油は除く)。この物質は、N-ニトロソジフェニルアミンのグラフトモノマーにより得られるアミン官能性を有し、そして約200,000の分子量を有すると考えられている。

【0071】(a)トリルトリアゾールとホルムアルデヒドおよびジ-2-エチルヘキシルアミンとの1:1:1のモル比の縮合物(レオメット(Reomet)TM 39の商品名で入手できる)0.05重量%；

(b)ポリエチレンアミンと反応したポリイソブチレン置換無水コハク酸のホウ酸塩化生成物1重量%。この生成物は、C0:N:Bのモル比が4:3:3である。

【0072】実施例2

(i)潤滑基油を約97.4重量%；

(ii)ビニルピリジンのグラフトモノマーにより得られるアミン官能性を有する、アミンモノマーグラフト化エチレン/プロピレン/ヘキサジエン粘度指数向上剤2.5重量%；

(a)ベンゾトリアゾールとアセトアルデヒドおよびモノエチルヘキシルアミンとの1:1:1のモル比の縮合物0.001重量%；

(b)コハク酸化合物とホウ酸とを反応させることにより調製したアミンボトムス(amine bottoms)と反応したポリプロピレン置換無水コハク酸のホウ酸塩化生成物0.1重量%。この生成物は、C0:N:Bのモル比が3:8:2である。

【0073】実施例3

(i)潤滑基油の配合物(主として、テキサコ(Texaco)TM SNO-100および150)を約98重量%；

(ii)フェノチアジンのグラフトモノマーにより得られるアミン官能性を有する、アミンモノマーグラフト化エチレン/プロピレン粘度指数向上剤0.5重量%；

(a)トリルトリアゾールアニオンと、ジエチルヘキシルアミンの第四級アンモニウム塩との塩0.05重量%；

(b)コハク酸誘導体とイソプロピルホウ酸塩とを反応させることにより調製し、平均して約8個のエチレンアミン単位を有するポリエチレンアミンと反応したプロピレンテトラマー置換無水コハク酸のホウ酸塩化生成物1重

量%。この生成物は、CO : N : B のモル比が 5 : 2 : 8 である。

【0074】実施例 4

粘度指数向上剤(ii)を、1-ビニル-2-ピロリドンでグラフト化した等量のエチレン-ブタジエン共重合体で置き換えたこと以外は、実施例 1 と同じ成分。

【0075】実施例 5

粘度指数向上剤(ii)を、メチルメタクリルアミドでグラフト化した等量のエチレン-プロピレン-ノルボルナジエン共重合体 (70 : 29 : 1 のモル比) で置き換えたこと

【0076】実施例 6

実施例 1 と同じ成分であって、さらに以下の(c)、(d)、および(e)を加えたもの：

(c) 4 当量のプロピレンテトラマー置換フェノールおよび 3 当量のイオウまたは SCl_2 。(S を用いて調製したもの約 1 部、および SCl_2 を用いて調製したもの約 2 部) から調製し、約 50% の活性成分および約 50% の不活性希釈油を含有する、イオウカップリングアルキルフェネートのカルシウム塩 2 重量%、(d) 約 500 の分子量および 11 の金属比を有し、約 50 重量% の活性成分および約 50 重量% の不活性希釈油を含有する、分枝鎖モノアルキルスルホネートのカルシウムオーバーベース化塩 3.1 重量%、および (e) ポリイソブチレン (1 モル) および無水コハク酸 (1.8 モル) から調製しアミンボトムスと反応したポリイソブチレンスクシンイミド 2.0 重量%。これは 2500 の分子量を有し、CO : N のモル比は 1 : 1 である。

【0077】潤滑油の量は、組成物の全体が 100% になるように調整した。

【0078】実施例 7

オイルが実施例 3 の潤滑油であり、オーバーベース化組成物(d)が、約 500 の分子量および 2.8 の金属比を有する分枝鎖モノアルキル置換ベンゼンスルホン酸のマグネシウムオーバーベース化塩を約 53%、約 500 の分子量および 1.2 の金属比を有する分枝鎖モノアルキルスルホン酸塩のカルシウムオーバーベース化塩を約 19%、約 15 の金属比を有する同じ分枝鎖スルホン酸塩のマグネシウムオーバーベース化塩を約 15%、11 の金属比を有する同じ分枝鎖スルホン酸塩のカルシウムオーバーベース化塩を約 5%、および約 385 の分子量および 20 の金属比を有する直鎖および分枝鎖のジアルキルスルホン酸塩のナトリウムオーバーベース化塩を約 8% で含有すること以外は、実施例 6 と同じ成分であって、さらに(f) イソプロピルアルコールおよび 4-メチル-2-ペンチルアルコールから調製し酸化亜鉛で中和したジチオリン酸ジエステル 1.8 重量%を含有する。

【0079】実施例 8

オーバーベース化組成物(d)の活性成分が、約 18 個の炭素原子の炭素鎖を有するアルキルカルボキシレート

のナトリウムオーバーベース化炭酸塩 40 重量%の混合物であること以外は、実施例 6 と同じ成分。

【0080】実施例 9

成分(ii)が 10 重量%の量で用いられ、この成分は、およそ 50 重量%の活性成分および約 50 重量%の希釈油を含有する組成物として供給され、その結果、約 5 重量%の活性成分濃度が得られ、成分(b)の量は 1.7 重量%であり、この成分は、38%の希釈油と共に 62%の活性成分として供給され、成分(c)の量は 3.1 重量%であり、成分(d)の量は 3.9 重量%であり、成分(e)は、ポリイソブチレン (1 モル) および無水コハク酸 (2 モル) から調製しポリエチレンアミンと反応した 4.0 重量%のポリイソブチレンスクシンイミドであって、これは、2000 の分子量を有し、CO : N のモル比は 6 : 5 であり、活性成分 45% および希釈油 55% を有し、成分(f)は、1.2 重量%で存在し、さらに、以下の(g)、(h)、(i)および(j)を含有すること以外は、実施例 7 と同じ成分：

(g) 混合したモノーおよびジアルキル化(C_6)ジフェニルアミン (16%の希釈油を含有する) 0.3 重量%；

(h) オレフィン：イオウのモル比が約 1 : 1 である硫化ブチルシクロヘキセンカルボキシレート (5%の希釈油を含有する) 0.2 重量%；

(i) オレアミド $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}_2$ 0.15 重量%；および

(j) シリコーン消泡剤および流動点降下剤を含有する他の添加剤のそれぞれを 0.1 重量%より少ない量。

【0081】実施例 10

成分(ii)は、無水マレイン酸でグラフト化したエチレン-プロピレン共重合体であり、このグラフト化無水物モノマーは、さらに、6-アミノジフェニルアミンと反応される (ジフェニルアミンに対する無水物のモル比は 1 : 1) こと以外は、実施例 9 と同じ成分。

【0082】実施例 11

オーバーベース化成分(d)が、実施例 7 の成分(d) 3.0 重量% (但し、直鎖および分枝鎖のジアルキルスルホン酸塩のナトリウムオーバーベース化塩はない)、および実施例 8 の成分(d) 0.8 重量%であること以外は、実施例 9 と同じ成分。

【0083】実施例 12

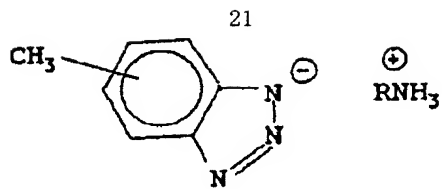
成分(a)は、トリルトリアゾールであり、約 0.1 重量%の量で存在すること以外は、実施例 1 と同じ成分。

【0084】実施例 13

成分(a)は、以下の構造のトリルトリアゾールアミン塩であること以外は、実施例 6 と同じ成分：

【0085】

【化 5】

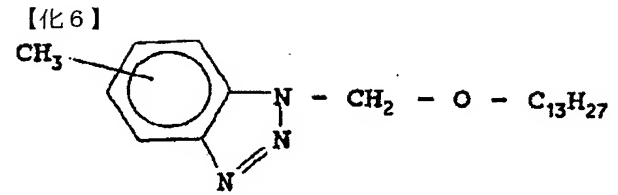


【0086】ここで、Rはオレイルである。

【0087】実施例14

成分(a)は、トリルトリアゾールとホルムアルデヒドおよびトリデシルアルコールとの1:1:1のモル比の縮合物であり、以下の式を有すること以外は、実施例9と10
同じ成分：

【0088】



【0089】上記に引用した各文献の内容は、本明細書中に参照として援用されている。本明細書中で用いられるように、「本質的になる」との表現では、考慮している組成物の基本的で新規な特性に、著しく影響を与えない物質を少量で含有することも許容される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 133:46

133:38)

(C 1 0 M 159/12

133:04

133:38

125:26

139:00)

A 9159-4H

C 1 0 N 20:02

30:02

30:12

40:25

60:14

(72) 発明者 プレント アール. ドーナー
アメリカ合衆国 オハイオ 44070, コン
コード タウンシップ, スプリングブル
ック コート 10320

(72) 発明者 ジェリー エル. ラター
アメリカ合衆国 オハイオ 44060-2149,
メンター, ノーウッド ドライブ 6128

Japanese Patent Publication No. 32-3263

Abstract

A method for preventing rust of steel, aluminum, magnesium or alloys thereof, comprising applying an antirust containing a quaternary ammonium nitride having one or more of alkyl group having 12 or more carbon atoms wherein the quaternary ammonium nitride is dissolve or dispersed in water, organic solvents, lubricants, greases, waxes, oil, etc. to steel, aluminum, magnesium or alloys thereof.

12 A 82
(18 E 0)
(18 E 2)
(18 E 21)

特 許 公 報

特許出願公告
昭32-3263

公告 昭 32.6.1 出願 昭 30.11.5 特願 昭 30-29108

発 明 者	和 田 信 明	茨木市茨木886府営鉄筋住宅1号
同	井 波 章	茨木市奈良690府営第2住宅174号
同	中 川 茂	寝屋川市平池516府職宅舎14号
同	高 田 昌 治	大阪市西区江之子島上の町21大阪府 立工業奨励館内
出 願 人	佐 藤 正 典	同 所

(全2頁)

鉄鋼および軽金属の防錆方法

発明の詳細なる説明

防錆剤は現在広く使われているものとして、油脂、石油製品等に脂肪酸金属石鹼、ナフテン酸金属石鹼、アミン、アミド、ソルビトールモノエステル、アルキル磷酸エステル、マホガニ油脂肪酸化物等を有効成分として添加したものがあるが、本発明は現在まで防錆剤として用いられなかった油溶性第4級アムモニウムナイトライトを有効成分として、水有機溶媒、潤滑油、グリース、蠟類、油脂等に溶解或は分散せしめることを特徴とする極めて有効で経済的な鉄鋼、軽金属の防錆方法である。

表面活性剤は通常炭素数8〜20程度のアルキル基を持つが、油溶性表面活性剤においては更に炭素数を増大させるのが適當である。

従つて、本発明の如き油溶性防錆添加剤としては炭素数12程度以上のアルキル基を少くとも1個以上持つことが必要あると考えられる。

即ち、第3級アミンにアルキルアイオダイドを作用せしめ、第4級アムモニウムアイオダイドを合成し、これよりアルコール性AgNO₃で対応する亜硝酸塩を純粹に作り、これらを有機溶媒、潤滑油、グリース、蠟類、油脂等に溶解或は分散せしめ、これを下記実施例に示す如く、鉄鋼、軽金属の防錆目的に使用するときには優秀な防錆効果が得られ、鉄鋼、軽金属の保存、輸送、加工等に應用した結果も全然発錆を見ず満足すべきものであった。

実施例 1

デエチルアミンとセチルアイオダイドより常法により、デエチルセチルアミンを合成し、このもの1molに更にセチルアイオダイド1molをアルコ

ール中で湯浴上で約1昼夜加熱し、冷却し、アルコールを濃縮して析出せるデエチルデセチルアムモニウムアイオダイドを濾過しこれを酢酸エチルより再結晶する。

次にこれを無水アルコールにとかし、亜硝酸銀を理論量よりやや過剰に加え、湯浴上で20〜30分加熱し、沃化銀及び過剰の亜硝酸銀の沈澱を濾別する。過剰の銀塩は硫化水素を通じて硫化銀として除く、溶液を濃縮し冷却して沈澱を酢酸エチルより再結晶すると、デエチルデセチルアムモニウムナイトライトの結晶を得る。

このものの5gをとり、1kgの流動パラフィンに溶解せしめると透明な防錆油が得られる。この防錆油をみがき鋼板に塗布すれば、数ヶ月間の保持にも完全に発錆を止めることができる。

この防錆油について下記の如き防錆試験（発錆促進試験）を行つてみた。

（文献ペイカー、ジョーンズ、アンド、デスマンIEC41 187 1949）

即ち、炭素鋼（炭素含有0.1〜2.10%）板4.5cm×6cm×0.2cmの中央に深さ5mmの凹形を作り、この凹部に前記防錆剤を0.5cc入れ、その中に水0.2ccを正確に注入して60℃±2℃に保たれた恒温槽中におく時は数拾時間を経過するも前記アミン金属石鹼その他の場合と異つて全然発錆を見ない。

実施例 2

実施例1の項と同様にして作つたデエチルデセチルアムモニウムナイトライト20grをメタノール1lに溶解し、その溶液をデユラルミン板に噴霧塗布し、メタノールを蒸発乾燥せしめると、この処理を行つたデユラルミン板は長日時の保有に

(2)

特許出願公告
昭32-3263

も発錆せず光沢も減じない。

特許請求の範囲

本文に詳記せる如く、炭素数12以上のアルキル基を1個以上持つ第4級アミノウムナイトライトを有効成分として、水、有機溶媒、潤滑油、グ

リース、蠟類、油脂に溶解或は分散せしめ、これを鉄鋼、アルミニウム、マグネシウムおよびその合金類に適用する鉄鋼、アルミニウム、マグネシウムおよびその合金類の防錆方法。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-305083

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

C10M169/04
 C09K 5/04
 F25B 1/00
 //(C10M169/04
 C10M105:38
 C10M137:02)
 C10N 30:06
 C10N 40:30

(21)Application number : 06-096450

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 10.05.1994

(72)Inventor : OTA AKIRA
 ITO YUTAKA
 KAWASHIMA KENICHI
 UEMATSU TOYOHITO

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION AND OPERATING MEDIUM CONTAINING THE SAME COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition consisting of a quaternary ammonium phosphite compound having a specific structure and useful as an extreme pressure agent capable of improving remarkably abrasion resistance of freezing machine oil.

CONSTITUTION: This composition consists of an quaternary ammonium phosphite compound of the formula [R1 to R4 are each a 1-12C (un)saturated alkyl, phenyl or an alkylphenyl; R5 and R6 are each an 8-24C (un)saturated alkyl]. The composition is preferably blended in an amount of 0.1-5wt.% based on the lubricating oil. Furthermore, e.g. a trimethylol propane carboxylic acid ester can be used as a base oil for the lubricating oil.



Ref-8.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-305083

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C10M169/04				
C09K 5/04				
F25B 1/00	395	Z		
//(C10M169/04				
105:38				

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-96450	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成6年(1994)5月10日	(72) 発明者	太田 亮 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	伊藤 豊 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	川島 憲一 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 鶴沼 辰之

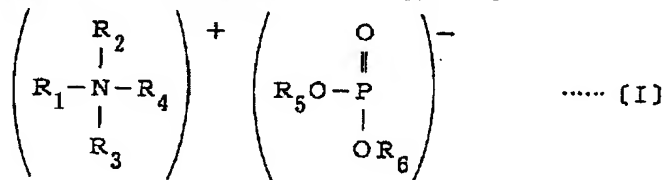
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑油組成物及び該潤滑油組成物を含む作動媒体

(57) 【要約】

【目的】 冷凍機油の耐摩耗性を向上させる極圧剤および該極圧剤を含む潤滑油を混入した弗化炭化水素系冷媒を提供する

【構成】 極圧剤は下記の一般式〔I〕で示す第四級ア



(R₁ ~ R₄ : 炭素数1 ~ 12の飽和又は不飽和アルキル基、あるいはフェニル基、アルキルフェニル基、R₅,

ンモニウムホスファイト化合物の1種以上からなるものとし、弗化炭化水素系冷媒は該極圧剤を0.01 ~ 5wt %含む潤滑油 (例えばポリオールエステル) を混入したものである。

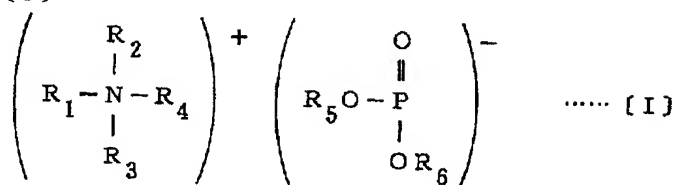
【化10】

R₆ : 炭素数8 ~ 24の飽和又は不飽和アルキル基)

【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 下記一般式〔I〕

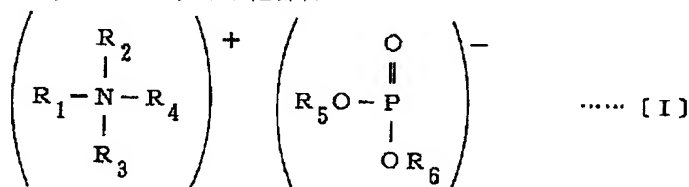


(但し、 $R_1 \sim R_4$: 炭素数 1 ～ 12 の飽和又は不飽和アルキル基、あるいはフェニル基、アルキルフェニル基、 R_5, R_6 : 炭素数 8 ～ 24 の飽和又は不飽和アルキル基) で表される第四級アンモニウムホスファイト化合物

の 1 種以上から成る潤滑油組成物。

【請求項 2】 下記一般式〔I〕

【化 2】

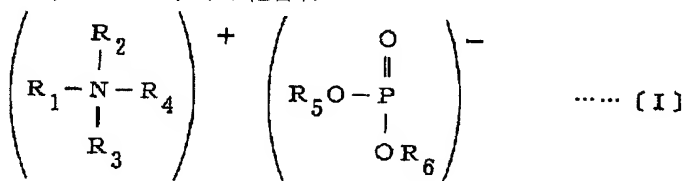


(但し、 $R_1 \sim R_4$: 炭素数 1 ～ 12 の飽和又は不飽和アルキル基、あるいはフェニル基、アルキルフェニル基、 R_5, R_6 : 炭素数 8 ～ 24 の飽和又は不飽和アルキル基) で表される第四級アンモニウムホスファイト化合物

の 1 種以上を含む潤滑油。

【請求項 3】 下記一般式〔I〕

【化 3】

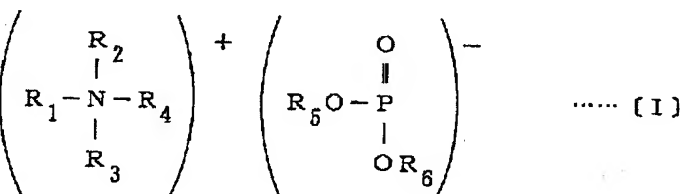


(但し、 $R_1 \sim R_4$: 炭素数 1 ～ 12 の飽和又は不飽和アルキル基、あるいはフェニル基、アルキルフェニル基、 R_5, R_6 : 炭素数 8 ～ 24 の飽和又は不飽和アルキル基) で表される第四級アンモニウムホスファイト化合物の 1 種以上から成る潤滑油組成物を含む潤滑油と冷熱媒体とを含む作動媒体。

【請求項 4】 前記潤滑油組成物を前記潤滑油に対して 0.01 ～ 5 重量%含むことを特徴とする請求項 3 記載の作動媒体。

【請求項 5】 下記一般式〔I〕

【化 4】



(但し、 $R_1 \sim R_4$: 炭素数 1 ～ 12 の飽和又は不飽和アルキル基、あるいはフェニル基、アルキルフェニル基、 R_5, R_6 : 炭素数 8 ～ 24 の飽和又は不飽和アルキル基) で表される第四級アンモニウムホスファイト化合物の 1 種以上から成る潤滑油組成物を含むポリオールエステルと冷熱媒体とを含む作動媒体。

【請求項 6】 前記潤滑油組成物を前記ポリオールエステルに対し 0.01 ～ 5 重量%含むことを特徴とする請求項 5 記載の作動媒体。

【請求項 7】 請求項 3, 4, 5, 6 のいずれかに記載

の作動媒体を用いることを特徴とする冷凍装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、圧縮式冷凍装置用の潤滑油組成物およびこの組成物を含む潤滑油を混入した弗化炭化水素系冷媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 冷凍機油は、冷蔵庫、空気調和機、冷凍機等の冷凍圧縮機に使用され、その摺動部の潤滑性、密封、冷却等の役割を果たすものである。近年この圧縮機

は、省エネルギー化、小型化、低騒音化、高効率化が要求され、これに伴って冷凍機油の使用条件が苛酷化している。このため、圧縮機の信頼性確保の面から、特に摩擦特性に優れた冷凍機油が要求される。

【0003】現在、冷凍装置の冷媒としては、CFC12（ジクロロジフルオロメタン）やHCFC22（モノクロロジフルオロメタン）が用いられているが、これらCFC（クロロフルオロカーボン）系冷媒及びHCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）系冷媒は地球環境保護のために全廃されることとなった。これらの代替冷媒として考えられるものは、分子中に塩素を含まず、現有の冷媒の沸点に近い沸点を持つ冷媒単体及び、それらを二種類以上混合した混合冷媒が挙げられている。

【0004】一方、冷凍機油としては、ナフテン系やパラフィン系鉱油及びアルキルベンゼンがCFC系、HCFC系冷媒との相溶性が良いことから広く用いられている。しかし、これらの冷凍機油は、HFC系冷媒には全く溶解しない。そこで、これらに相溶する冷凍機油として分子中に極性基を持つ脂肪族系合成油であるポリオールエステルが開発されている。また、HFC系冷媒は分子中に塩素を含んでいないので、従来の冷媒に比べて、冷媒自身の潤滑効果が全く期待できない。そのため、より一層の潤滑性が冷凍機油に要求されている。

【0005】一般の冷凍機油には種々の添加剤が使用されており、潤滑性を向上させる目的の極圧剤もその一つである。鉱油系冷凍機油の極圧剤には、例えばトリフェニルホスファイトやトリクレジルホスファイト等の第三級ホスファイト系のリン化合物が知られている（桜井俊男編著、石油製品添加剤、幸書房、昭和48年5月15日）。また、HFC系冷媒に適合する冷凍機油の極圧剤としては、第二級ホスファイト、アシッドホスフェート（特開平4-28792号）、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのリン酸エステル（特開昭62-79295号）、第二級ホスファイト、アシッドホスフェート及びそれらのアミン塩（特開昭63-90597号、特

開平3-39400号）、アシッドホスフェートのアミン塩（特開平5-140556号）等がある。しかし、これらの添加剤はいずれも耐摩耗性、信頼性の面で十分な効果が得られないと云った欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】冷凍空気調和機用圧縮機にはスクロール、レシプロ、スクリュ、ロータリ式等容積形圧縮機とターボ式等の体積形圧縮機がある。例としてロータリ式圧縮機の概略構造を図1、図2に示す。

10 回転軸1に偏心して取り付けられたローラ2は、シリンダ3内壁に一部が線接触して密着した状態で回転する。低压室と高压室を仕切るペーン4は、シリンダ3壁に形成された溝穴に挿入されて往復運動し、その一端に設けられた図示しないばねによりローラ4に押しつけられている。吸入管5より吸入された冷媒は、ローラ2の偏心運動により圧縮され、吐出管6より吐出される。ペーン4とローラ2間は線接触の摩擦であり、その面圧は大きい。冷凍機油7は、回転軸に設けられた遠心ポンプにより吸い上げられて圧縮機の各摺動部に供給される。このロータリ式圧縮機は摺動部の摩擦条件が特に苛酷なことから優れた耐摩耗性を有する冷凍機油が必要とされる。

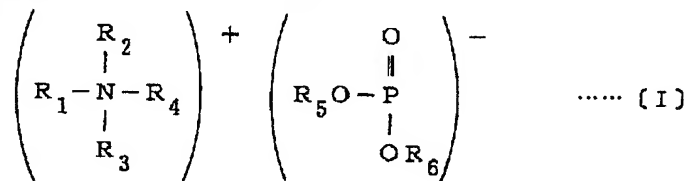
【0007】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は冷凍機油の耐摩耗性を向上させる潤滑油組成物すなわち極圧剤と、該極圧剤を含む潤滑油と冷熱媒体とから成る作動媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の潤滑油組成物は、次に示す一般式〔I〕で表される第四級アンモニウムホスファイト化合物の1種以上から成るものである。但し一般式〔I〕中、 $R_1 \sim R_4$ ：炭素数1～12の飽和又は不飽和アルキル基、あるいはフェニル基、アルキルフェニル基、 R_5 、 R_6 ：炭素数8～24の飽和又は不飽和アルキル基。

【0009】

【化5】



【0010】冷凍用作動媒体の主成分である冷熱媒体として、現在、CFC12（ CCl_2F_2 ）やHCFC22（ $CHClF_2$ ）が用いられている。これらの代替冷媒としてHFC系冷媒、FC系冷媒及び炭化水素系冷媒が考えられている。HFC系冷媒としては、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（ CF_3CH_2F ；HFC134a）、ジフルオロメタン（ CH_2F_2 ；HFC32）、ペンタフルオロエタン（ CHF_2CF_3 ；HFC12

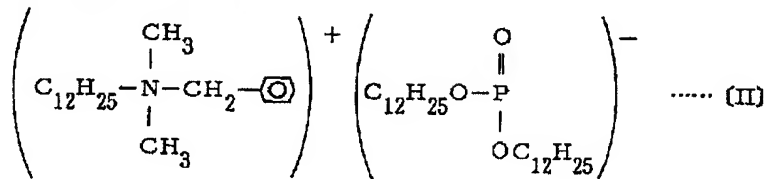
5）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（ $CHF_2CH_2CF_2$ ；HFC134）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（ CF_3CH_3 ；HFC143a）の単体、あるいは2種類以上混合した混合冷媒が挙げられる。

【0011】潤滑油としては、ポリオールエステル、ジエステル、ポリグリコール、ポリ- α -オレフィン、ナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリブデン、炭酸エステル、シリコン油等が挙げられ

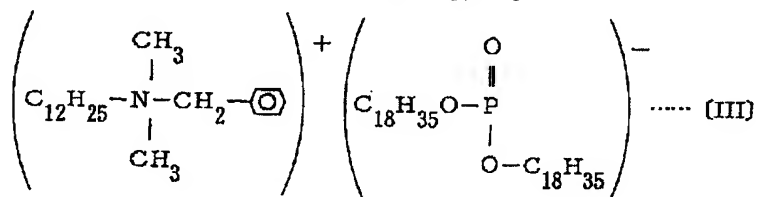
る。FC冷媒としては、沸点の低いヘキサフルオロシクロプロパン ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$) 等がある。また炭化水素系冷媒としては、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10}) 及びそれらの混合冷媒等が挙げられる。

【0012】これらのうち、最も代表的なポリオールエステルについて述べる。ポリオールエステルとしては、

(a) アルコールと1価の脂肪酸とから合成されるポリオールエステル、あるいは(b) アルコールと、2価の脂肪酸又は2価及び1価の混合脂肪酸とから合成されるコンプレックス形がある。多価アルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールがある。1価の脂肪酸としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、エナン



【0015】



【0016】一般式〔I〕で表される第四級アンモニウムホスファイト化合物からなる極圧剤は、前述した炭化水素油について、その潤滑油に対し0.01重量%以上配合される。そして0.1～5.0重量%の割合で配合することがより好ましい。第四級アンモニウムホスファイト化合物の配合割合を0.01重量%以下の配合割合では耐摩耗性が十分に得られない。一方、この配合割合が5.0重量%以上では潤滑油に完全に溶解せず、冷凍サイクルにおいて、冷媒から水分を除去するドライヤーあるいは冷媒液を膨張させるキャピラリーチューブに目詰まりを起こす要因となる。

【0017】なお、本発明の目的を阻害しない範囲以内であれば、前記作動媒体に消泡剤や酸捕捉剤及び酸化防止剤等を添加してもよい。

【0018】

【作用】潤滑油に第四級アンモニウムホスファイト化合物を添加することにより、冷媒を圧縮する圧縮機の摺動部材面に強固な化学吸着膜を形成させ、摺動部材を構成

ト酸、カプリル酸、2-メチル酪酸、イソバレリン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等があり、これら単独でも2種類以上の混合脂肪酸を用いることができる。また、2価の脂肪酸としてはアジピン酸等がある。

【0013】耐摩耗性向上剤(極圧剤)である第四級アンモニウムホスファイト化合物として、例えば、式〔I〕及び式〔III〕で示される第四級アンモニウムホスファイト化合物等がある。

【0014】

【化6】

【化7】

する金属同志の接触を防ぎ、耐摩耗性を飛躍的に向上させる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。前記一般式〔I〕で示す第四級アンモニウムホスファイト化合物を各種の重量%で添加した潤滑油を作り、それぞれの耐摩耗性を評価した。耐摩耗性試験に供した潤滑油の基油及び極圧剤として下記のものを用いた。

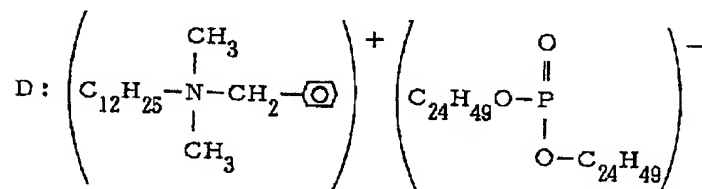
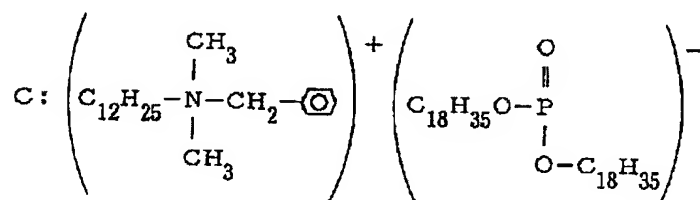
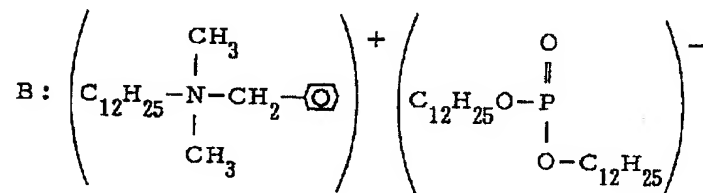
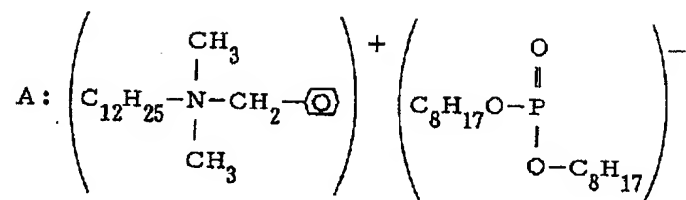
【0020】〔実施例1～25〕

基油：ポリオールエステル(トリメチロールプロパン〔以下TMPと略す〕のカルボン酸エステル(温度40℃における動粘度32cSt))

極圧剤：下記A～Dの第四級アンモニウムホスファイト化合物

【0021】

【化8】



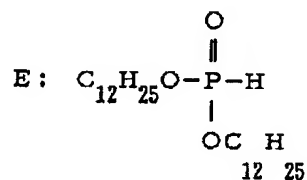
【0022】〔比較例1～2〕

基油：ポリオールエステル（40℃における動粘度32 cSt）

極圧材：下記Eの第二級ホスファイト（堺化学工業（株）製H-12）

【0023】

【化9】



【0024】実施例および比較例について、それらの耐摩耗性をファレックス試験機を用い次の手法により評価した。直径約6mmの回転軸（ピン）を2個のVブロックで左右から対称に挟んで、オイルカップに充填した冷凍機油に浸す。油中にHFC134a（ガス）を150 ml/minの割合で、10分間吹込み、油中に飽和させる。さらに試験中も吹込みを続ける。次いで荷重250lb、油温80℃、回転速度290rpmで5時間運転し、ピンの摩耗量、及びVブロックの摺動痕を測定する。

【0025】

【表1】

		基油 (エステル油)	極圧剤及び添加量 (wt%)					摩 耗 量	
			A	B	C	D	E	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	1	TMP系	0.1	—	—	—	—	9.8	0.43
	2		0.5	—	—	—	—	4.2	0.31
	3		1.0	—	—	—	—	3.7	0.29
	4	TMP系	—	0.001	—	—	—	30.5	1.08
	5		—	0.01	—	—	—	12.6	0.48
	6		—	0.1	—	—	—	3.3	0.28
	7		—	0.5	—	—	—	0.7	0.17
	8		—	1.0	—	—	—	0.5	0.16
	9		—	5.0	—	—	—	0.5	0.15
	10	TMP系	—	—	0.1	—	—	5.7	0.33
	11		—	—	0.5	—	—	1.9	0.20
	12		—	—	1.0	—	—	1.0	0.18
	13	TMP系	—	—	—	0.1	—	8.2	0.41
	14		—	—	—	0.5	—	3.6	0.25
	15		—	—	—	1.0	—	3.1	0.22
	16	TMP系	0.5	0.5	—	—	—	0.5	0.15
	17	TMP系	0.5	0.5	0.5	—	—	0.5	0.15
	18	TMP系	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.4	0.13
	19	TMP系	0.5	—	0.5	—	—	1.7	0.19
	20	TMP系	0.5	—	—	0.5	—	3.2	0.25
比 較 例	1	TMP系	—	—	—	—	—	34.4	1.19
	2	TMP系	—	—	—	—	0.5	32.7	1.10

A～D：第四級アンモニウムホスファイト化合物、E：第二級ホスファイト (HFC134a吹込み有り)

【0026】ポリオールエステルであるTMP系エステル油で行なったファレックス摩耗試験結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明に関わる潤滑油は、基油単独、あるいは第二級ホスファイトを添加した比較例に比べ、ピン摩耗量及びVブロック摺動痕の幅が共に非常に小さく耐摩耗性に優れている。なお、実施例

4に示したように潤滑油に対し第四級アンモニウムホスファイト化合物を0.01重量%未満添加のものは、十分な耐摩耗性が得られない。

【0027】

【表2】

		基油 (エステル油)	耐摩耗剤及び添加量 (wt%)	摩 耗 量	
			B	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	21	TMP系	0.01	14.6	0.50
	22		0.1	6.3	0.24
	23		0.5	1.4	0.21
	24		1.0	1.3	0.20
	25		5.0	1.3	0.19

B：第四級アンモニウムホスファイト化合物 (HFC32吹込み有り)

【0028】なお、本発明の実施例では、冷媒にHFC134aを用いた結果について説明したが、この他にHFC32を150ml/minで吹込んで表1の耐摩耗剤について同様の摩耗試験を行った。表2に示すように、この結果は表1と殆んど同等の結果が得られた。このことから分子中に塩素を含んでいない冷媒については、本発明の効果はそのまま適用できる。

【0029】〔実施例26～49〕次に上記実施例1～25で、最も耐摩耗性を向上させることが確かめられた第四級アンモニウムホスファイト化合物B、Cを用い、ポリオールエステルの構造を変えて実施例1と同様のファレックス摩耗試験機を用い評価した。

【0030】基油：ネオペンチルグリコール [NPG] 50

(40℃における動粘度15cSt)

ペンタエリスリトール [PE] (40℃における動粘度56cSt)

ジペンタエリスリトール [diPE] (40℃における動粘度64cSt)

コンプレックスエステル (40℃における動粘度32cSt)

極圧剤：第四級アンモニウムホスファイト化合物B

第四級アンモニウムホスファイト化合物C

〔比較例3～10〕

基油：実施例26～49と同じ4種類

極圧剤：第二級ホスファイトE

【0031】

【表 3】

		基 油 (エステル油)	極圧剤及び添加量 (wt%)			摩 耗 量	
			B	C	E	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	26	NPG系	0.01	—	—	12.6	0.42
	27		0.5	—	—	2.5	0.22
	28		5.0	—	—	2.3	0.22
	29		—	0.01	—	15.6	0.50
	30		—	0.5	—	5.4	0.30
	31		—	5.0	—	4.1	0.24
	32	PE系	0.01	—	—	10.2	0.41
	33		0.5	—	—	1.2	0.17
	34		5.0	—	—	1.2	0.18
	35		—	0.01	—	7.2	0.32
	36	diPE系	—	0.5	—	1.3	0.24
	37		—	5.0	—	1.8	0.24
	38		0.01	—	—	14.6	0.65
	39		0.5	—	—	3.6	0.20
	40	コンプレックス エステル	5.0	—	—	3.4	0.19
	41		—	0.01	—	14.9	0.54
	42		—	0.5	—	3.5	0.30
	43		—	5.0	—	2.9	0.26
比 較 例	44	コンプレックス エステル	0.01	—	—	14.9	0.48
	45		0.5	—	—	4.0	0.23
	46		5.0	—	—	1.9	0.20
	47		—	0.01	—	10.6	0.43
	48	NPG系	—	0.5	—	0.6	0.18
	49		—	5.0	—	0.9	0.23
	3		—	—	—	43.8	1.40
	4		—	—	0.5	35.8	1.19
	5	PE系	—	—	—	31.9	1.23
	6		—	—	0.5	26.3	0.88
	7	diPE系	—	—	—	33.4	1.25
	8		—	—	0.5	26.9	0.89
	9	コンプレックス エステル	—	—	—	34.2	1.33
	10		—	—	0.5	28.1	0.94

B, C : 第四級アンモニウムホスファイト化合物 (HFC134a吹込み有り)
E : 第二級ホスファイト

【0032】表3に実施例26～49、比較例3～10についての結果を示した。表3から明らかなように、本発明に関わる潤滑油は、基油単独、あるいは第二級ホスファイトを添加した比較例に比べ、ピン摩耗量及びVブロック摺動痕の幅が共に非常に小さく耐摩耗性に優れている。

【0033】〔実施例50～61〕次に上記実施例1～25で、最も耐摩耗性を向上させることが確かめられた第四級アンモニウムホスファイト化合物B、Cを用い、その他の代表的な冷凍機油で実施例1と同様のファレックス摩耗試験機を用い評価した。

【0034】基油：ナフテン系鉱油 (40℃における動粘度60cSt)

アルキルベンゼン (40℃における動粘度56cSt)

極圧剤：第四級アンモニウムホスファイト化合物B
第四級アンモニウムホスファイト化合物C

〔比較例11～14〕

40 基油：実施例50～61と同じ2種類

極圧剤：第二級ホスファイトE

【0035】

【表4】

		基 油	極圧剤及び添加量 (wt%)			摩 耗 量	
			B	C	E	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	50	ナフテン系鉱油	0.01	—	—	8.5	0.39
	51		0.5	—	—	1.3	0.18
	52		5.0	—	—	1.4	0.18
	53		—	0.01	—	8.6	0.48
	54		—	0.5	—	1.6	0.18
	55		—	5.0	—	1.4	0.19
	56	アルキル ベンゼン	0.01	—	—	15.4	0.85
	57		0.5	—	—	4.5	0.33
	58		5.0	—	—	6.2	0.38
	59		—	0.01	—	13.4	0.65
	60		—	0.5	—	3.2	0.26
	61		—	5.0	—	4.1	0.32
比 較 例	11	ナフテン系鉱油	—	—	—	20.5	0.85
	12		—	—	0.5	17.2	0.68
	13	アルキル	—	—	—	36.2	1.38
	14	ベンゼン	—	—	0.5	25.6	0.85

B, C : 第四級アンモニウムホスファイト化合物 (CFC12吹込み有り)

E : 第二級ホスファイト

【0036】表4に実施例50～61、比較例11～14についての結果を示した。ここでの吹込みはCFC12である。表4から明らかなように、本発明に関わる潤滑油は、基油単独、あるいは第二級ホスファイトを添加した比較例に比べ、ピン摩耗量及びVブロック摺動痕の幅が共に非常に小さく耐摩耗性に優れている。

【0037】〔実施例62～116〕次にHFC134a及びCFC12吹込み無し状態で同様にファレックス摩耗試験を行った。基油、極圧剤については上記実施例のものをを用いた。表5、6、7に実施例の結果を示す。

【0038】なお、表5に示す実施例62～80、比較

例15、16は、冷媒の吹き込みの有無で相違するものの、それぞれ表1に示す実施例1～20、比較例1、2に対応する。表6に示す実施例81～104、比較例17～24は、冷媒の吹き込みの有無で相違するものの、表3に示す実施例26～49、比較例3～10に対応する。また表7に示す実施例105～116、比較例25～28は、冷媒の吹き込みの有無で相違するものの、表4に示す実施例50～61、比較例11～14に対応する。

【0039】

【表5】

		基 油 (エステル油)	極圧剤及び添加量 (wt%)					摩 耗 量	
			A	B	C	D	E	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	62	TMP系	0.1	—	—	—	—	7.8	0.41
	63		0.5	—	—	—	—	3.4	0.30
	64		1.0	—	—	—	—	3.5	0.24
	65	TMP系	—	0.01	—	—	—	10.6	0.39
	66		—	0.1	—	—	—	2.9	0.20
	67		—	0.5	—	—	—	0.7	0.17
	68		—	1.0	—	—	—	0.6	0.16
	69	TMP系	—	5.0	—	—	—	0.5	0.15
	70		—	—	0.1	—	—	5.3	0.28
	71		—	—	0.5	—	—	1.8	0.20
	72	TMP系	—	—	1.0	—	—	1.0	0.18
	73		—	—	—	0.1	—	7.9	0.40
	74		—	—	—	0.5	—	2.9	0.26
	75	TMP系	—	—	—	1.0	—	3.6	0.22
	76		0.5	0.5	—	—	—	0.5	0.17
	77		0.5	0.5	0.5	—	—	0.4	0.15
	78	TMP系	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.4	0.16
	79	TMP系	0.5	—	0.5	—	—	1.6	0.19
	80	TMP系	0.5	—	—	0.5	—	2.8	0.26
比 較 例	15	TMP系	—	—	—	—	—	31.2	1.10
	16	TMP系	—	—	—	—	0.5	28.4	1.08

A～D：第四級アンモニウムホスファイト化合物、 E：第二級ホスファイト

(HFC134a吹込み無し)

【0040】

【表6】

		基 油 (エステル油)	極圧剤及び添加量 (wt%)			摩 耗 量	
			B	C	E	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	81	NPG系	0.01	—	—	10.6	0.39
	82		0.5	—	—	2.3	0.21
	83		5.0	—	—	2.1	0.19
	84		—	0.01	—	11.2	0.42
	85		—	0.5	—	3.3	0.25
	86		—	5.0	—	2.9	0.22
	87	PE系	0.01	—	—	7.1	0.35
	88		0.5	—	—	0.6	0.15
	89		5.0	—	—	1.1	0.17
	90		—	0.01	—	7.2	0.32
	91		—	0.5	—	0.8	0.18
	92		—	5.0	—	0.8	0.18
	93	diPE系	0.01	—	—	8.6	0.48
	94		0.5	—	—	1.6	0.18
	95		5.0	—	—	1.4	0.19
	96		—	0.01	—	10.6	0.49
	97		—	0.5	—	2.6	0.22
	98		—	5.0	—	0.8	0.18
例	99	コンプレックス エステル	0.01	—	—	8.1	0.44
	100		0.5	—	—	1.3	0.16
	101		5.0	—	—	1.1	0.16
	102		—	0.01	—	7.1	0.35
	103		—	0.5	—	0.6	0.15
	104		—	5.0	—	0.5	0.12
比 較 例	17	NPG系	—	—	—	40.5	1.24
	18		—	—	0.5	35.8	1.08
	19	PE系	—	—	—	31.8	1.11
	20		—	—	0.5	25.4	0.74
	21	diPE系	—	—	—	32.5	1.21
	22		—	—	0.5	23.3	0.61
	23	コンプレックス エステル	—	—	—	30.2	1.08
	24		—	—	0.5	24.6	0.70

B, C : 第四級アンモニウムホスファイト化合物 (HFC134a吹込み無し)

E : 第二級ホスファイト

		基 油	極圧剤及び添加量 (wt%)			摩 耗 量	
			B	C	E	ピン (mg)	Vブロック (mm)
実 施 例	105	ナフテン系 鉱油	0.01	—	—	12.6	0.42
	106		0.5	—	—	2.6	0.25
	107		5.0	—	—	2.9	0.25
	108		—	0.01	—	15.4	0.53
	109		—	0.5	—	3.0	0.28
	110		—	5.0	—	2.8	0.25
	111	アルキル ベンゼン	0.01	—	—	18.9	0.91
	112		0.5	—	—	5.9	0.39
	113		5.0	—	—	8.8	0.43
	114		—	0.01	—	17.8	0.72
	115		—	0.5	—	3.8	0.34
	116		—	5.0	—	7.0	0.39
比 較 例	25	ナフテン系 鉱油	—	—	—	28.6	1.01
	26	アルキル ベンゼン	—	—	0.5	23.1	0.66
	27	ナフテン系 鉱油	—	—	—	44.6	1.54
	28	アルキル ベンゼン	—	—	0.5	38.6	1.32

B, C : 第四級アンモニウムホスファイト化合物 (CFC12吹込み無し)

E : 第二級ホスファイト

【0042】表5, 6, 7から明らかなように、本発明に関わる潤滑油は、基油単独あるいは第二級ホスファイトを添加した比較例に比べ、ピン摩耗量及びVブロック摺動痕の幅が共に非常に小さく耐摩耗性に優れている。このことは、冷凍機油に限らず、一般機械の極圧剤としても幅広く使用できることを意味する。

【0043】以上の結果から、これらの第四級アンモニウムホスファイト化合物を一種以上、添加量0.01重量%以上を添加することによって、潤滑油の種類、構造及びHFC134a吹込み有り、HFC134a吹込み無し、フロンの種類に関係なく、作動媒体の耐摩耗性を著しく向上させることが確かめられた。

【0044】

【発明の効果】以上のことから、本発明の作動媒体は、潤滑油を基油として、一般式〔I〕に示す第四級アンモニウムホスファイト化合物を0.01重量%以上添加す

ることにより、耐摩耗性が向上し、冷凍装置の信頼性を向上できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

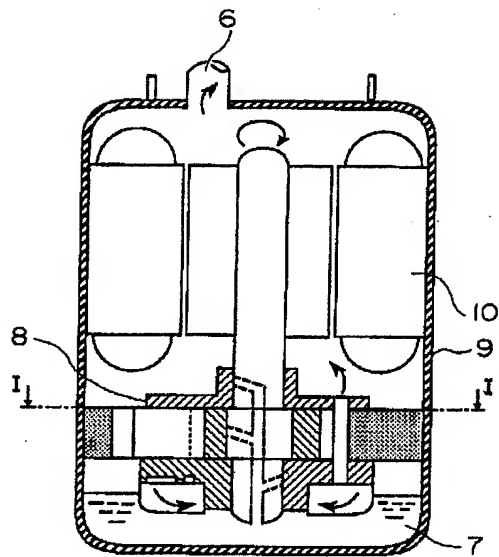
【図1】ロータリ形圧縮機の縦断面概略図である。

【図2】図1のI-I断面図である。

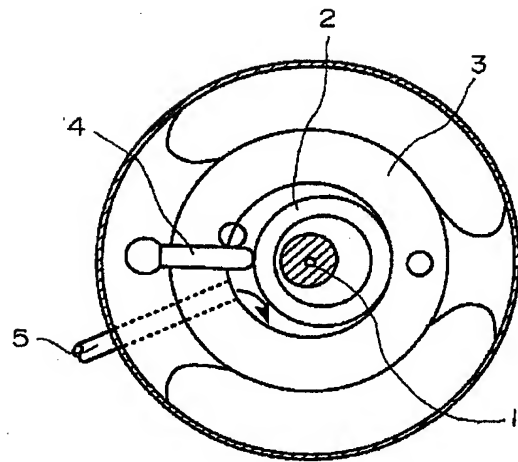
【符号の説明】

- 1 回転軸
- 2 ローラ
- 3 シリンダ
- 4 ベーン
- 5 吸入管
- 6 吐出管
- 7 冷凍機油
- 8 軸受
- 9 ケース
- 10 モータ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 137:02)

C 1 0 N 30:06

40:30

(72) 発明者 上松 豊翁

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

